

國立臺灣大學理學院化學系

碩士論文

Department of Chemistry

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis



藉陽離子取代調控近紅外光螢光粉之放光特性

Tuning Luminescence of Near-Infrared Phosphors by

Cation Substitution

張芷瑜

Chih-Yu Chang

指導教授：劉如熹 教授

Advisor: Ru-Shi Liu, Ph.D.

中華民國 112 年 6 月

June 2023

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

NTU Master Thesis

Oral Defense Approval Form

藉陽離子取代調控近紅外光螢光粉之放光特性

Tuning Luminescence of Near-Infrared Phosphors by Cation Substitution

本論文係 張芷瑜 君 (學號 R 10223138) 在國立臺灣大學化學系完成之碩士學位論文，於民國 112 年 5 月 30 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

口試委員 (Committee Members) :

林炳玉 (簽名 Signature)

(指導教授 Advisor)

洪建民

廖秋峯

陳錦明

孫立中

系主任、所長

(簽章)

(Dept./Institute Chair's Signature and Seal)

謝誌



感謝指導教授劉如熹老師於碩士班期間給予支持與指導，使我不斷成長，得以於碩士班一年級發表一篇文章至國際期刊，二年級亦撰寫第二篇文章欲發表至國際期刊，且於畢業之際獲得院長獎之殊榮。此外，非常感謝口試委員楊吉水教授、廖秋峯董事、汪建民教授與陳錦明教授撥冗參加我的碩士口試，並提供論文之指導與給予寶貴意見。

感謝指導教授劉如熹老師予我多方合作機會，使我學習統合各方專業領域並涉略不同領域以累積實力。本研究提及之中子粉末繞射由澳洲伍倫貢大學 Wei Kong Pang 與 Vanessa K. Peterson 教授協助量測；變溫與變壓光譜由波蘭格但斯克大學 Sebastian Mahlik 教授團隊協助量測與分析數據；電子順磁光譜與超導量子干涉儀光譜由波蘭西波美拉尼亞科技大學 Grzegorz Leniec 與 Slawomir M. Kaczmarek 教授團隊量測與分析；pc-LED 之封裝與變電流測試由億光電子工業股份有限公司協助量測。再次感謝上述團隊。

感謝實驗室螢光粉組組長陳冠群，從我進入 MCL 團隊便手把手帶領我認識螢光粉領域並快速進入狀況；感謝同組學長薛希平，是我碩士班期間做研究的動力來源；感謝發光組學長 Veera 與黃文澤，給予我知識與行政幫助；感謝同屆的朋友蟻嘉輝與賴彥銘，曾一起修課，一起討論畢業相關事宜，也感謝一個禮拜聊一次天的廖重皓與康樂組長林諺輝；感謝其他幫忙我修改碩士班論文與準備碩士班口試的學弟妹黃敏瑄、蕭宇軒、王貞雅、黃冠慈與洪源廷，謝謝你們飽受我的中文荼毒，也謝謝你們塑造這麼搞笑的休息室氣氛。

感謝我的家人阿公、阿嬤、弟弟、媽媽與爸爸，讓我想成為更好的自己；感謝我的朋友們讓我知道我不孤單；最感謝我的另一半楊承叡，是我的精神支柱，也是我最可靠的避風港。最後，也謝謝自己願意成長，完成這段碩士班的旅程，畢業快樂！

摘要

近年來，近紅外光源之應用日益蓬勃發展，然因傳統白熾燈與鹵素燈效率低、便攜性低、工作溫度高等劣勢，促使螢光粉轉換發光二極體(phosphor-converted light-emitting diodes; pc-LEDs) 之需求增加，故優化近紅外光螢光粉並將其利用於光源為首要發展目標。

本研究第一部分著重於寬化近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉放射光譜。藉 $(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})^{3+}$ 比例之陽離子取代主結構 Ga_2O_3 中半徑相同之 Ga^{3+} 陽離子，增加結構中之亂度以提升電子-聲子耦合效應，使結構中 Cr^{3+} 放射光譜增寬。於摻雜量達 $x = 0.8$ 時，可得放射光譜涵蓋近紅外光一區 650–1000 nm 波段，且半高寬增寬 30% 達 148 nm，同時維持內部量子效率約 80%，並於 LED 封裝測試藉 350 mA 之驅動電流下得 68.8 mW 之輸出功率。

本研究第二部分專注於提升近紅外光二區 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$ 螢光粉之放光效率。此系統藉部分尖晶石結構與共摻雜活化劑之能量轉移概念，欲將藍光 LED 能量自 Cr^{3+} 之吸收轉移至 Ni^{2+} 之放光系統並放射二區近紅外光。於調控 Cr^{3+} 濃度時揭示 Cr^{3+} 團簇之產生，且其可大幅提升 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 間之能量轉移效率，優化後得其放射光譜涵蓋近紅外光二區 1000–1650 nm 波段，並可得高達 97% 之放光效率，為現今文獻中最高紀錄。

本研究之新穎性為藉陽離子取代法優化近紅外光螢光粉，此方法於第一部分寬化放射光譜，於第二部分提升放光效率，並於合成後以結構精修等結構鑑定方法探討其對於配位環境與放光性質之影響，最終藉 LED 進行封裝測試並證實其於應用層面之潛力。

關鍵字：螢光粉、紅外光、寬譜放射、含鉻紅外光、含鎳紅外光、能量轉移



Abstract

The application of near-infrared (NIR) light sources has been increasingly popular recently, which has led to an increase in demand for phosphor-converted light-emitting diodes (pc-LEDs). Therefore, the primary goal is to optimize the NIR phosphors.

The first part of this study focuses on broadening the emission spectrum of $\text{Ga}_2\text{-}_x(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ phosphors in the NIR-I region. By substituting the cation Ga^{3+} in the main structure of Ga_2O_3 with the same radius cation $(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})^{3+}$ to increase the disorder in the structure and enhance the electron–phonon coupling effect, the emission spectrum of Cr^{3+} in the structure is broadened. At the highest concentration of substitution, the emission spectrum covers the NIR-I region of 650–1000 nm with a 30% increase in the full width at half-maximum to 148 nm, while maintaining an internal quantum efficiency (IQE) of about 80%. Furthermore, under the condition of 350 mA current in LED packaging testing, an output power of 68.8 mW can be obtained.

The second part of this study aims to improve the IQE of $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$ phosphor that emits light in the NIR-II region. This system uses the energy transfer (ET) concept in intermediate spinel structure by co-doping activators, resulting in emission in the NIR-II region. When adjusting the concentration of Cr^{3+} , Cr^{3+} clusters were found to be induced, which can significantly enhance the ET efficiency between Cr^{3+} and Ni^{2+} . After optimization, the radiative spectrum covers the NIR-II region with an IQE up to 97% can be obtained, which is the highest record in the works of literature.

This study investigates the effects of the changed coordination environment and luminescent properties of synthesized samples by cation substitution and studies the luminescent mechanism along with a demonstration of practical application.

Keywords: phosphors, infrared, broadband emission, chromium, nickel, energy transfer

目錄

口試委員審定書	I
謝誌	II
摘要	III
Abstract	IV
目錄	V
圖目錄	VIII
表目錄	XV
第一章 緒論	1
1.1 光	1
1.1.1 紅外光	2
1.1.2 近紅外光一區之特質與應用	3
1.1.3 近紅外光二區之特質與應用	4
1.2 固態照明(Solid-State Lighting; SSL)	5
1.2.1 發光二極體(Light-Emitting Diodes; LEDs)	5
1.3 螢光粉(Phosphor)	7
1.3.1 螢光粉之組成	8
1.4 螢光粉之放光機制	9
1.4.1 賈布朗斯基圖(Jabłoński Diagram)	10
1.4.2 法蘭克-康頓原理(Franck-Condon Principle)	11
1.4.3 斯托克斯位移(Stokes Shift)	12
1.4.4 電子-聲子耦合效應(Electron-Phonon Coupling)	13
1.5 活化劑之選擇	15
1.5.1 3d 過渡金屬之優勢	16



1.5.2 活化劑 Cr^{3+} 之特性	17
1.5.3 活化劑 Ni^{2+} 之特性	18
1.6 主體晶格影響活化劑之因素	19
1.6.1 晶體場理論(Crystal Field Theory)	19
1.6.2 田邊-菅野圖(Tanabe-Sugano Diagram)	20
1.6.3 淬滅效應(Quenching Effect)	23
1.7 螢光粉中之能量轉移(Energy Transfer)	25
1.7.1 Cr^{3+} 至 Ni^{2+} 之能量轉移	26
1.8 研究動機與目的	27
第二章 實驗步驟與儀器分析原理	30
2.1 化學藥品	30
2.2 近紅外光螢光粉之合成方法	31
2.2.1 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之設計與合成	31
2.2.2 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉之設計與合成	33
2.3 儀器分析	36
2.3.1 結構鑑定	36
2.3.2 螢光性質分析	48
第三章 結果與討論	54
3.1 近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉	54
3.1.1 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之結構分析	55
3.1.2 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之螢光性質	72
3.1.3 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之熱特性	79
3.1.4 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之變壓光譜	81
3.1.5 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之實際應用	87



3.2 近紅外光二區 $MgGa_2O_4:Cr^{3+},Ni^{2+}$ 螢光粉	88
3.2.1 $MgGa_2O_4:Cr^{3+},Ni^{2+}$ 螢光粉之結構分析	88
3.2.2 $MgGa_2O_4:Cr^{3+},Ni^{2+}$ 螢光粉之螢光性質	102
3.2.3 $MgGa_2O_4:Cr^{3+},Ni^{2+}$ 螢光粉之能量轉換機制	115
3.2.4 $MgGa_2O_4:Cr^{3+},Ni^{2+}$ 螢光粉之熱特性	124
3.2.5 $MgGa_2O_4:Cr^{3+},Ni^{2+}$ 螢光粉之實際應用	126
第四章 結論	129
參考文獻	131

圖目錄

圖 1-1 電磁波譜圖。	1
圖 1-2 描述紅外光波段之電磁波譜圖。	2
圖 1-3 近紅外光一區、二區與三區窗口。	3
圖 1-4 一區近紅外光應用於植物照明。	3
圖 1-5 生物影像於 NIR-I 與 NIR-II 視窗下之差異。	4
圖 1-6 發光二極體之放光機制圖。	6
圖 1-7 $\text{BaSO}_4:\text{Bi}^{2+}$ 螢光粉激發與放射光譜。	7
圖 1-8 pc-LED 之內部裝置圖。	8
圖 1-9 發光二極體之放光機制圖。	9
圖 1-10 賈布朗斯基圖。	10
圖 1-11 法蘭克-康頓原理能階躍遷($S=2$)示意圖。	12
圖 1-12 斯托克斯位移關係圖。	13
圖 1-13 Eu^{2+} 螢光粉之激發譜與於藍光激發下之放射譜。	14
圖 1-14 Eu^{2+} 螢光粉之激發光譜與於藍光激發下之放射光譜。	15
圖 1-15 Mn^{4+} 螢光粉之激發光譜與於藍光激發下之放射光譜。	16
圖 1-16 d 軌域於不同配位中之晶場分裂示意圖。	17
圖 1-17 典型 Cr^{3+} 於受藍光激發後之放光。	18
圖 1-18 典型 Cr^{4+} 於受光激發後之放光。	18
圖 1-19 典型 Ni^{2+} 於受光激發後之放光。	19
圖 1-20 d 軌域於六配位八面體環境之晶場分裂狀況。	20



圖 1-21 d^3 電子組態之田邊-菅野圖。	21
圖 1-22 Cr^{3+} 於 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 結構中摻雜 In^{3+} 之光譜變化。	22
圖 1-23 濃度淬滅效應影響放光效率示意圖。	23
圖 1-24 热游離效應示意圖。	24
圖 1-25 热致非輻射緩解示意圖。	25
圖 1-26 於螢光粉主體結構中能量轉移效應示意圖。	25
圖 1-27 六配位之 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 能量轉移示意圖。	26
圖 1-28 於 $\text{Zn}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{GaO}_4$ 結構中 Cr^{3+} 之放射光譜與 Ni^{2+} 之激發光譜。	27
圖 1-29 近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 融光粉之研究示意圖。	28
圖 1-30 紅外光二區 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 融光粉之研究示意圖。	29
圖 2-1 方型高溫爐之外觀。	32
圖 2-2 本研究所使用之儀器示意圖。	36
圖 2-3 布拉格繞射定律示意圖。	37
圖 2-4 Bruker D2 粉末 X 光繞射儀。	38
圖 2-5 國家同步輻射中心 BL01C2 光束線之儀器設備。	39
圖 2-6 澳洲核子科技組織之 ECHIDNA 光束線儀器設備。	40
圖 2-7 電子受 X 光激發後伴隨之現象示意圖。	43
圖 2-8 不同價殼層之電子受激發之命名示意圖。	43
圖 2-9 X 光吸收光譜可分為 XANES 與 EXAFS 示意圖。	44
圖 2-10 國家同步輻射中心 TPS BL44A1 光束線之儀器設備。	45
圖 2-11 拉曼光譜散射光之命名示意圖。	46

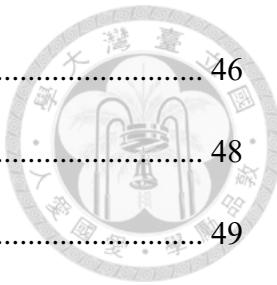


圖 2-12 LabRAM ARAMIS 拉曼光譜儀設備。	46
圖 2-13 電子於外加磁場產生之能量分裂示意圖。	48
圖 2-14 Edinburgh Instruments 之 FLS1000 光激發光譜儀。	49
圖 2-15 LS、ER 與 ES 示意圖。	50
圖 2-16 Hamamatsu 之 Quantaurus-QY Plus 量子效率儀。	51
圖 2-17 時間解析螢光光譜量測設備。	52
圖 2-18 對螢光粉施加壓力之鑽石鉆。	53
圖 3-1 以 VESTA 呈現之 Ga_2O_3 晶格示意圖。	55
圖 3-2 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.9$ 初步量測之 X 光繞射比較圖。	56
圖 3-3 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之結構精修擬合圖。各組實驗之左圖為中子繞射之數據，右圖為 X 光繞射之數據。	59
圖 3-4 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之晶格參數比較圖。	66
圖 3-5 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 各元素於 Ga1 與 Ga2 之佔比圖。左圖以莫耳比例為尺度，右圖以各元素百分比做計算。	67
圖 3-6 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之拉曼圖譜。	67
圖 3-7 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之 XANES 圖譜。	68
圖 3-8 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之 k^3 -weighted EXAFS 圖譜。	69
圖 3-9 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 以 Cr^{3+} 為中心於 VESTA 呈現之晶格。	69
圖 3-10 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之電子順磁共振光譜。	70
圖 3-11 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0$ 與 0.8 之電子順磁共振擬合圖譜。	71
圖 3-12 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之激發光譜。	72
圖 3-13 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之發射光譜。	73



圖 3-14 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 各能量與參數之計算。 74

圖 3-15 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 經計算之 $Shaw$ 與 σ ，與測得之 FWHM。 77

圖 3-16 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 各樣品量測之 IQE 與 FWHM。 77

圖 3-17 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 各樣品隨時間之放光強度衰變(左圖)與計算之平均衰變時間(右圖)。 78

圖 3-18 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 各樣品於 10 K 量測之時間解析光譜，由左至右分別為樣品 $x = 0.1$ 、 0.4 與 0.8 ，其影像拍攝間隔分別為 10 ms、5 ms 與 1 ms。訊號強度由高至低為紅、橙、黃、綠、藍與黑。 79

圖 3-19 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 各樣品於 10–550 K 量測之變溫光譜圖，左上、右上與左下分別為樣品 $x = 0.1$ 、 0.4 與 0.8 。右下圖為前述樣品之積分強度，其中 p_{nr} 為非輻射緩解機率， E_A 為啟動此非輻射緩解之活化能。 80

圖 3-20 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.1$ 與 $x = 0.8$ 樣品於 442 nm 藍光激發下之變壓光譜，其中灰色譜線為釋放壓力至常壓後之放射光譜。 82

圖 3-21 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.1$ 與 $x = 0.8$ 樣品於 442 nm 藍光激發下各躍遷能量隨壓力之變化(左圖)與隨壓力變化之平均衰變時間(右圖)。其中左圖 PL $^2E \rightarrow ^4A_2$ 之能量躍遷以實心球與空心球分別表示 R_2 與 R_1 線光譜之能量。 83

圖 3-22 以 VESTA 呈現之 α - Ga_2O_3 晶格示意圖。鎵原子以藍色表示，氧原子以紅色表示。 84

圖 3-23 α -與 β - $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.8$ 之樣品於 30 kbar 下之激發光譜圖(左圖)與放射光譜圖(右圖)。 84

圖 3-24 α - $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.8$ 樣品於 442 nm 藍光激發下之變壓光譜，其中灰色譜線為釋放壓力至常壓後之放射光譜。 86

圖 3-25 α - $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.8$ 樣品於 442 nm 藍光激發下各躍遷能量隨壓力之變化(左圖)與隨壓力變化之平均衰變時間(右圖)。 86



圖 3-26 $\text{Ga}_{1.18}(\text{Al}_{0.544}\text{In}_{0.256})\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 融光粉之封裝測試，未通電(左圖)與通電後(右圖)之外觀比較圖 (2.8 mm × 3.5 mm 之藍光晶片)。	87
圖 3-27 $\text{Ga}_{1.18}(\text{Al}_{0.544}\text{In}_{0.256})\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 融光粉 LED 封裝測試之放射光譜。	87
圖 3-28 以 VESTA 呈現之 MgGa_2O_4 晶格示意圖。	89
圖 3-29 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 初步量測之 X 光繞射圖。	90
圖 3-30 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005-0.04$ 初步量測之 X 光繞射圖。	90
圖 3-31 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 之結構精修擬合圖。 .	92
圖 3-32 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005-0.04$ 之結構精修擬合圖。 .	93
圖 3-33 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 之 joint refinement 結構精修擬合圖。左圖為 X 光繞射之擬合數據，而右圖為中子繞射之擬合數據。	94
圖 3-34 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.02$ 與 $x = 0.06$ 系列之晶格常數趨勢變化。	100
圖 3-35 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.02$ 與 $x = 0.06$ 之尖晶石結構反轉程度。 101	
圖 3-36 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.03$ 與 $x = 0.06$, $y = 0.02$ 兩樣品與 NiO 標準樣品之 XANES 圖譜。	102
圖 3-37 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.01-0.08$, $y = 0$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之放射光譜。圖中藍色區間為 R-band 放射，綠色區間為 N-band 放射，黃色區間為 C-band 放射。	103
圖 3-38 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品之激發光譜。	104
圖 3-39 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品之放射光譜。	105

圖 3-40 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)趨勢變化圖。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。...	106
圖 3-41 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品之激發光譜。	107
圖 3-42 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品之放射光譜。	108
圖 3-43 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)趨勢變化圖。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。....	110
圖 3-44 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品經不同燒結溫度之放射光譜。 ..	111
圖 3-45 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品經不同燒結溫度於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)趨勢變化圖。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。	112
圖 3-46 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品燒結溫度 1250°C (左圖)與 1550°C (右圖)於掃描式電子顯微鏡 2500 倍下觀察之粒徑大小。 ..	112
圖 3-47 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品經不同燒結溫度於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)趨勢變化圖。 ..	113
圖 3-48 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 不同樣品之能量轉移效率(ηT)比較圖。 ..	114
圖 3-49 d^8 電子組態之田邊-菅野圖。[42] ..	115
圖 3-50 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品之激發光譜。 ..	116
圖 3-51 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 系統中 Ni^{2+} 之激發與 Cr^{3+} 之放射疊合圖。 ..	117
圖 3-52 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 系統中能量轉移示意圖。 ..	118



圖 3-53 $Mg_{1-y}Ga_2O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0$ 與 $x = 0.06$, $y = 0$ 樣品於室溫量測之電子順磁共振光譜。	119
圖 3-54 $Mg_{1-y}Ga_2O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0$, $y = 0.01-0.04$ 樣品於 80 K 量測之電子順磁共振光譜。	120
圖 3-55 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.01-0.04$ 系列樣品於室溫下量測之電子順磁共振光譜。	121
圖 3-56 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.01-0.04$ 系列樣品於室溫下量測之電子順磁共振光譜。	121
圖 3-57 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 系列樣品於 80 K 量測之電子順磁共振光譜。 ..	122
圖 3-58 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 系統中之 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 平均衰變時間。	123
圖 3-59 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 樣品 $x = 0.02$, $y = 0.03$ (左)與 $x = 0.06$, $y = 0.02$ (右)之變溫光譜圖。	124
圖 3-60 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 樣品 $x = 0.02$, $y = 0.03$ 與 $x = 0.06$, $y = 0.02$ 隨溫度變化之放射譜半高寬(FWHM)。	125
圖 3-61 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 樣品 $x = 0.02$, $y = 0.03$ 與 $x = 0.06$, $y = 0.02$ 隨溫度變化之積分放光強度與衰變時間。	125
圖 3-62 $Mg_{0.97}Ga_{1.98}O_4:0.02Cr^{3+},0.03Ni^{2+}$ 螢光粉之 LED 封裝測試，未通電(左圖)與通電後(右圖)之外觀比較圖(2.8 mm × 3.5 mm 之藍光晶片)。	126
圖 3-63 $Mg_{0.98}Ga_{1.94}O_4:0.06Cr^{3+},0.02Ni^{2+}$ 螢光粉之 LED 封裝測試，未通電(左圖)與通電後(右圖)之外觀比較圖(2.8 mm × 3.5 mm 之藍光晶片)。	127
圖 3-64 $Mg_{0.97}Ga_{1.98}O_4:0.02Cr^{3+},0.03Ni^{2+}$ 與 $Mg_{0.98}Ga_{1.94}O_4:0.06Cr^{3+},0.02Ni^{2+}$ 發光二極體封裝測試之放射光譜。	127
圖 3-65 $Mg_{0.97}Ga_{1.98}O_4:0.02Cr^{3+},0.03Ni^{2+}$ 與 $Mg_{0.98}Ga_{1.94}O_4:0.06Cr^{3+},0.02Ni^{2+}$ 發光二極體封裝樣品之變電流曲線圖。	127



表目錄

表 2-1 本研究使用之化學藥品。	30
表 2-2 近紅外光一區 $Ga_{2-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:Cr^{3+}$ 螢光粉各藥品之秤量克數。	32
表 2-3 近紅外光二區 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉實驗之莫耳比例。	34
表 2-4 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $y = 0$ 調控 x 實驗之藥品秤量克數。	34
表 2-5 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $y = 0.01$ 調控 x 實驗之藥品秤量克數。	34
表 2-6 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $x = 0$ 調控 y 實驗之藥品秤量克數。	35
表 2-7 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $x = 0.02$ 調控 y 實驗之藥品秤量克數。	35
表 2-8 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $x = 0.06$ 調控 y 實驗之藥品秤量克數。	35
表 2-9 不同靶材之 $K_{\alpha 1}$ 與 $K_{\alpha 2}$ 波長。	38
表 3-1 $Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:0.02Cr^{3+}$, $x = 0-0.5$ 之結構精修結果與晶格常數。 ...	59
表 3-2 $Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:0.02Cr^{3+}$, $x = 0.6-0.8$ 之結構精修結果與晶格常數。 60	60
表 3-3 $Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:0.02Cr^{3+}$, $x = 0$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	61
表 3-4 $Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:0.02Cr^{3+}$, $x = 0.1$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	61
表 3-5 $Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:0.02Cr^{3+}$, $x = 0.2$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	62
表 3-6 $Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:0.02Cr^{3+}$, $x = 0.3$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	62
表 3-7 $Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:0.02Cr^{3+}$, $x = 0.4$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	63



表 3-8 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.5$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	63
表 3-9 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.6$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	64
表 3-10 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.7$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	64
表 3-11 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.8$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	65
表 3-12 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之第二金屬配位層加權重量。表中為藉前述結構精修之各元素於各配位環境佔比結果，以七個 Ga1 與四個 Ga2 計算加權金屬重量。	70
表 3-13 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 亂度 σ 值，並以各元素紀錄其亂度貢獻。	75
表 3-14 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 亂度 σ 值，並以各配位環境紀錄其亂度貢獻。	76
表 3-15 α -與 β - $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.8$ 之樣品於 30 kbar 下之各參數計算。	85
表 3-16 $\text{Ga}_{1.18}(\text{Al}_{0.544}\text{In}_{0.256})\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之 LED 封裝測試數據。	88
表 3-17 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 之結構精修結果與晶格常數。	94
表 3-18 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 之結構精修結果與晶格常數。	95
表 3-19 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	95



表 3-20 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.01$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	96
表 3-21 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.015$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	96
表 3-22 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.02$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	96
表 3-23 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.03$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	97
表 3-24 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.04$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	97
表 3-25 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	97
表 3-26 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.01$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	98
表 3-27 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.015$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	98
表 3-28 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	98
表 3-29 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ (中子)結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	99
表 3-30 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.03$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	99
表 3-31 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.04$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。	99

表 3-32 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.01-0.08$, $y = 0$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)。	103
表 3-33 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之放射波峰位置(λ_{em})與半高寬(FWHM)。	105
表 3-34 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。	106
表 3-35 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之放射波峰位置(λ_{em})與半高寬(FWHM)。	109
表 3-36 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。	109
表 3-37 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品經不同燒結溫度於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。	111
表 3-38 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品於不同燒結溫度之粒徑大小(μm)。	113
表 3-39 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 不同樣品之能量轉移效率(ηT)。	114
表 3-40 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品於不同燒結溫度下之能量轉移效率(ηT)。	114
表 3-41 $Mg_{0.97}Ga_{1.98}O_4:0.02Cr^{3+},0.03Ni^{2+}$ 與 $Mg_{0.98}Ga_{1.94}O_4:0.06Cr^{3+},0.02Ni^{2+}$ 螢光粉之 LED 封裝測試數據。	128

第一章 緒論



1.1 光

電磁輻射(electromagnetic radiation)為一種可傳遞電磁場(electromagnetic field)能量至周圍空間之現象，因其藉波動之形式傳遞能量與動能，故稱為電磁波(electromagnetic spectrum)。古典電磁學理論中揭示電磁波為同相振盪之電場與磁場組合而成。^[1]而量子力學中，電磁輻射藉量子形式之光子(photon)傳遞，故電磁波無須介質即可於真空中傳播，且傳播速度為光速 3×10^8 m/s。^[2,3]電磁波可依據頻率分為不同類型，頻率與能量由高至低為伽馬射線、X 射線、紫外線、可見光、紅外線、微波與無線電波，如圖 1-1。^[4]其中人類肉眼可接收之電磁波波長約介於 380–780 nm 間，稱為可見光，其與人類生活密不可分。^[5]

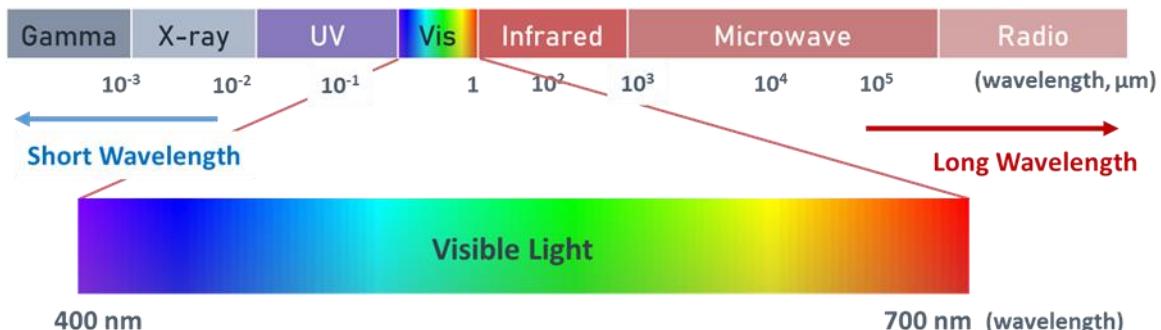


圖 1-1 電磁波譜圖。



1.1.1 紅外光

紅外光(infrared)為一種電磁輻射，其波長與能量介於可見光與微波間，一般界定為 $0.75\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$ ，因其波長大於可見光範圍，人眼無法直接看見，然仍可被許多生物與專門儀器設備所感知。因紅外光之能量與改變分子旋轉、振動與運動所須之能量吻合，紅外輻射可被分子發射或吸收，並藉此特性於各類檢測與應用。除應用於食品與化學鍵之檢測，因不同物質對紅外光之吸收度不同，紅外光源之反射可應用於夜視儀、熱成像儀、安全系統、通信、醫學、科學研究等領域。紅外光可分為三種波段範圍：近紅外光($0.75\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$)、中紅外光($3\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$)與遠紅外光($8\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$)，如圖 1-2，而本研究將針對近紅外光之應用與發展進行探討。

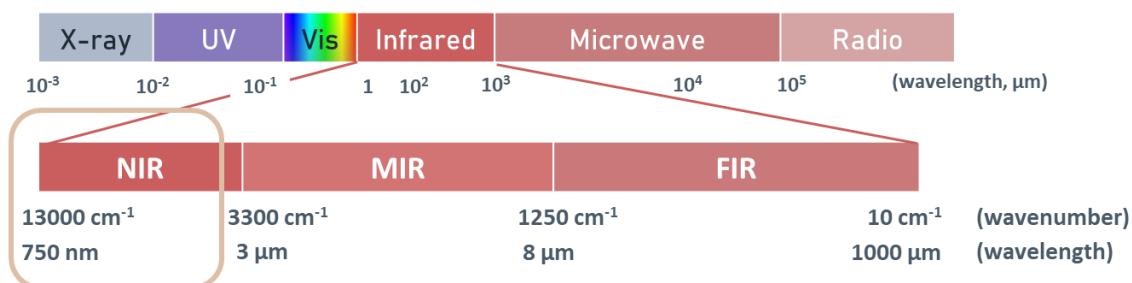


圖 1-2 描述紅外光波段之電磁波譜圖。

其中，近紅外光(near-infrared; NIR)又可細分為近紅外光一區($700\text{--}950\text{ nm}$)、二區($1000\text{--}1350\text{ nm}$)與三區($1550\text{--}1870\text{ nm}$)。如圖 1-3 所示，不同區間之紅外光具不同散射與吸收係數，故可發展不同層面之應用。^[6] 本研究第一部分致力於探討近紅外光一區螢光粉之發展，而第二部分則探討近紅外光二區螢光粉之發展，故下列章節分別介紹近紅外光一區與二區之特性與應用。

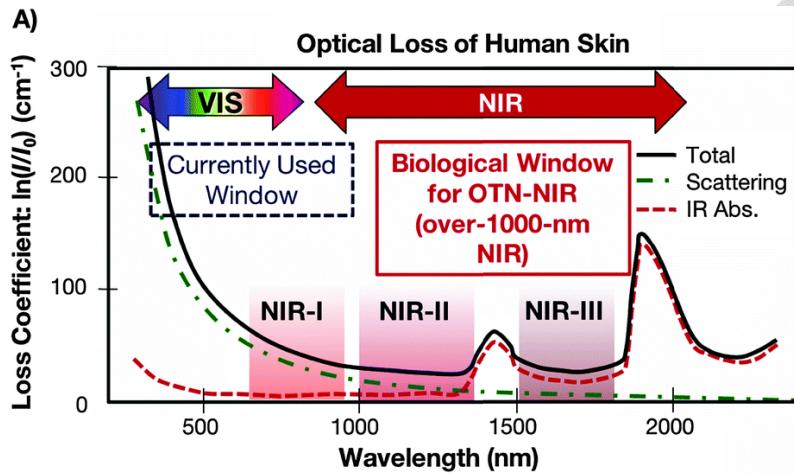


圖 1-3 近紅外光一區、二區與三區窗口。^[6]

1.1.2 近紅外光一區之特質與應用

近紅外光一區(NIR-I window)泛指波長約 700–950 nm 之窗口，因其與化學鍵之振動能量相符，不同分子可吸收特定波長之紅外光並測得其存在，如食物中之糖、水與蛋白質於此區間內皆存在吸收峰，故紅外光可作為食品分析之光源。^[7]此外，脫氧血紅蛋白於約 760 nm 存在吸收峰，而氧合血紅蛋白之吸收峰則位於 890 nm，故紅外光可用於檢測血氧濃度等醫療設備之光源。^[8]故因其能量涵蓋可刺激植物生長素 P_{FR} 所需之能量，如圖 1-4 所示，近紅外光一區亦可應用於植物照明。^[9]

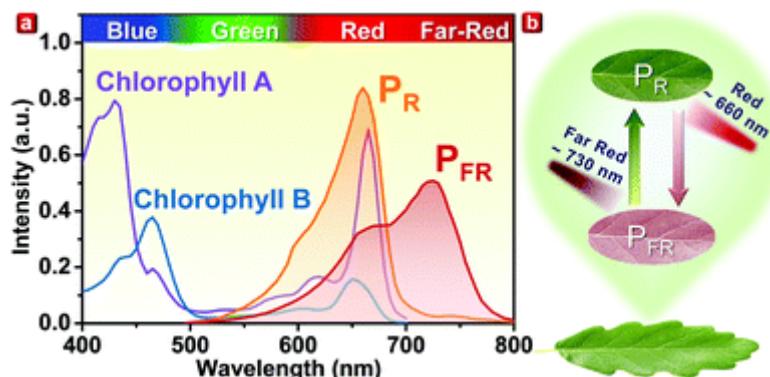


圖 1-4 一區近紅外光應用於植物照明。^[9]



1.1.3 近紅外光二區之特質與應用

近紅外光二區(NIR-II window)泛指波長約 1000–1350 nm 之窗口，相較於一區之光源，二區紅外光具低散射與高穿透之特性。於深層組織(deep-tissue)光學成像之應用，光源對組織之穿透度為成像之關鍵，故選擇光源時應減少光與生物物質之相互作用，如散射與吸收，綜合上述條件，二區近紅外光相較一區近紅外光更適合應用於生物成像(bio-imaging)。^[6] 圖 1-5 為生物影像於 NIR-I 與 NIR-II 窗口下之差異，一區近紅外光源於生物組織中較強之散射現象導致成像模糊，無法分辨細節；然藉二區近紅外光作為光源，則可清楚辨別深層組織內之血管位置。^[10] 除生物影像，因分子於近紅外光二區具更多種類之化學鍵吸收，其利於更準確之食品分析^[11]；因二區近紅外光對溫度變化非常敏感，例如人類與動物體溫之輻射，故可應用於體溫與熱源之溫度感測器。^[12] 又因氣體對二區近紅外光之吸收較小，故其亦可穿透一定厚度之大氣層，並應用於通訊、天文觀測等領域。

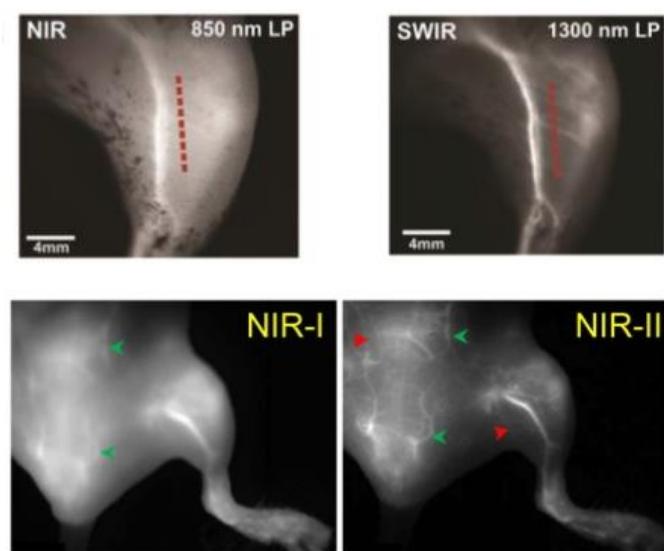


圖 1-5 生物影像於 NIR-I 與 NIR-II 視窗下之差異。^[10]



1.2 固態照明(Solid-State Lighting; SSL)

1907 年，英國科學家 Henry Joseph Round 發現施加電壓於碳化矽(silicon carbide)半導體可發光，形成固態照明概念。固態照明為電致發光(electroluminescence; EL)，而非傳統之熱發光，且不須燈絲或封閉隔離氣體，使熱散失少，能量轉換效率較高。又因其不使用易碎之玻璃管與毒性氣體，亦為更安全之選擇。而常見之固態照明為發光二極體(light-emitting diode; LED)、有機發光二極體(organic light-emitting diode; OLED)與高分子發光二極體(polymer light-emitting diode; PLED)，而本研究將專注於 LED 之應用領域。^[13,14]

1.2.1 發光二極體(Light-Emitting Diodes; LEDs)

1927 年，俄國科學家 Oleg Vladimirovich Losev 提出碳化矽二極體放射之分析，此實驗設置亦成為發光二極體的雛形。其隨後進行發光二極體之全面研究，然當時僅限於學術領域的研究。1961 年，美國德州儀器公司(Texas Instruments)工程師 James R. Biard 與 Gary Pittman 發現 GaAsP 於通電時可發射紅外光，並獲得紅外線 LED 之專利。隔年，美國奇異公司(General Electric)工程師 Nick Holonyak 開發實用之紅光 LED，亦為首顆可見光 LED，然因其光電轉換效率不佳，且發光主要於近紅外光範圍，故主要應用於指示器。1972 年，Herbert Maruska 與 Jacques Pankove 於氮化鎗(GaN)中摻入鎂，揭示藍紫光 LED，為藍光 LED 的基礎。然氮化鎗具高硬度與高熔點(約 2500°C)等劣勢，導致氮化鎗藍光 LED 之光電轉換效率不佳。1986 年，赤崎勇成功藉低溫沉積氮化鋁(AlN)緩衝層技術，開發均勻之氮化鎗薄膜。1989 年，其與學生天野浩成功於氮化鎗中摻雜鎂，實現 P 型氮化鎗晶體，為藍光 LED 之重大突破。與此同時，赤崎勇團隊之研究引起日亞化學工程師中村修二關注，其成功藉實驗證實 P 型氮化鎗晶體之理論。1993 年，其藉雙流式

有機金屬氣相沉積(two-flow metal-organic chemical vapor deposition; two-flow MOCVD)磊晶技術開發 InGaN 藍光 LED，因此大幅提升亮度並實現藍光 LED 之量產。^[15] 1997 年，Shlotter、中村等人藉藍光 LED 激發螢光粉鈇鋁石榴石(cerium-doped yttrium aluminum garnet; YAG:Ce)開發首顆白色發光二極體(white light-emitting diode; WLED)，並引起固態照明之革命。

發光二極體為電致發光之應用，其由 p 型(電洞型)與 n 型(電子型)半導體組成，且於 p 型與 n 型半導體之間為一 p-n 接面(p-n junction)，如圖 1-6 所示。若不施加電壓，兩半導體因濃度梯度差，電子與電洞擴散至接面形成空乏區(depletion zone)，此時因無自由電子，將形成斷路。然將 n 型半導體連接負極，且 p 型半導體連接正極，亦為順向偏壓(forward bias)，此時電洞移向負極，電子移向正極，使電子電洞結合並藉光之形式釋放能量，而此材料能隙可決定放光之波長，並可藉此調控不同波段之放光。

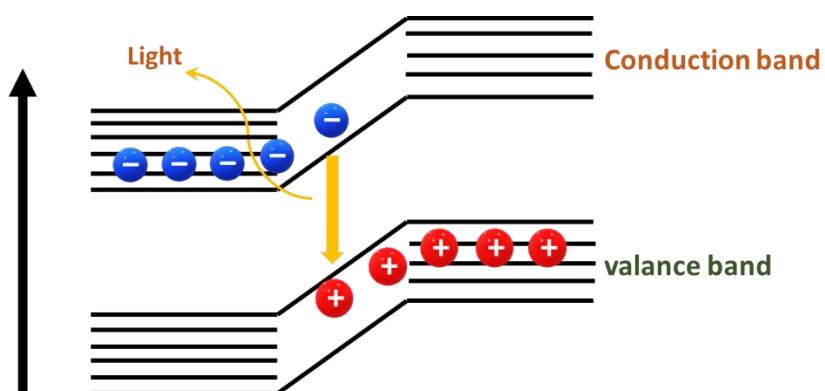


圖 1-6 發光二極體之放光機制圖。



1.3 螢光粉(Phosphor)

螢光粉(phosphor)一詞起源於 17 世紀初期，於古希臘文中具”light bearer”之意，為煉金術士 Vincentinus Casciarolo 所命名，其於義大利波隆那(Bologna, Italy)火山脚下發現具光澤之重結晶石(crystalline stone)，經木炭爐燒製後，此石頭於太陽曝曬即可放射紅光。經後人研究，此物質之前驅物為 BaS，且經燒結後之主結構為 BaSO₄，其激發與放射光譜如圖 1-7。而磷光(phosphorescence)一詞即用於停止施加激發光源後，物質所持續放射之光。^[16] 螢光粉為無機固態發光材料，為典型光致發光之材料，其可結合發光二極體(light emitting diodes; LED)使用，如圖 1-8 左側所示，稱為 pc-LED (phosphor-converted light emitting diodes)。藉螢光粉覆蓋組成之 pc-LED 外觀如圖 1-8 右側所示，螢光粉可吸收 LED 放射光並放射其他能量較低之光，並藉顆粒篩選與表面處理，可增加其穩定性與放光效率，故可廣泛應用於液晶顯示器、固態照明、背光源等產品。

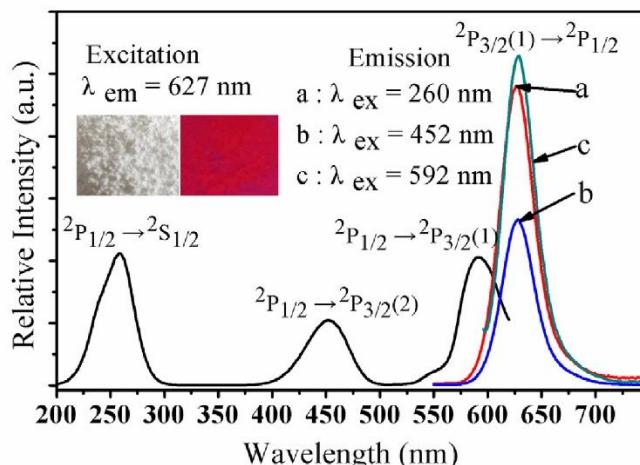


圖 1-7 BaSO₄:Bi²⁺ 螢光粉激發與放射光譜。^[17]

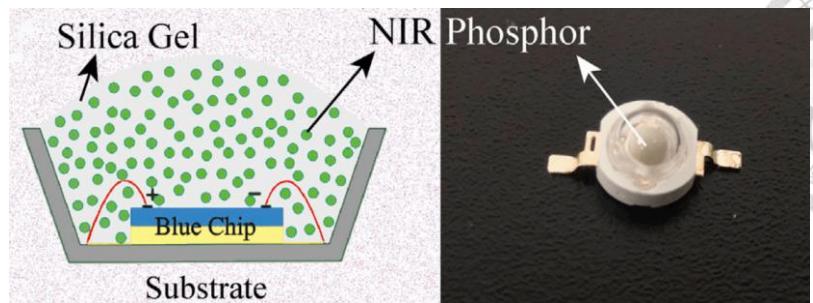


圖 1-8 pc-LED 之內部裝置圖。[18]



1.3.1 螢光粉之組成

螢光粉為主體晶格(host structure)與活化劑(activator)組合而成，如圖 1-9。單獨存在之主體晶格與活化劑均無法受光之激發並放射螢光，而當摻雜少量活化劑至主體結構後，其即可作為放光中心，當接受特定能量光源激發後，可放射特定波長之光。而此光源之能量可藉不同主結構與活化劑之摻雜調控。此外，螢光粉藉化學式表示時，冒號左側一般表示主結構，而右側表示摻雜之活化劑，如 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 即為藉 Ga_2O_3 為主結構並摻雜活化劑 Cr^{3+} 之螢光粉。下文將分別介紹主結構與活化劑之特性：

(a) 主體晶格(host structure)：

主體晶格為構成螢光粉之主要結構，一般為無光學活性(optically inactive)之無機物質。陽離子一般選擇具惰性氣體電子組態(如 nd^{10} 與 ns^2np^6)，或具封閉、半滿等封閉價電子殼層(如 f^0 、 f^7 與 f^{14})之離子；陰離子一般選擇具光學惰性(optically inert)之單原子(S^{2-} 、 O^{2-} 、 F^- 與 Cl^-)或原子團(PO_4^{4-} 、 BO_3^{3-} 與 SiO_4^{2-})可增加主體晶格能隙，並避免活化劑放光之能量與主體結構之吸收能量吻合而導致放光效率下降。[19]



(b) 活化劑(activator)：

活化劑為螢光粉之放光中心，亦為主導放光光譜之關鍵。活化劑吸收外界輻射能量，電子將由基態激發至激發態，而當電子緩解回至基態，將伴隨輻射放射得釋放能量。故活化劑須具光學活性，且多為具 d^{10} 全滿電子組態、 d^5 半滿電子組態之過度金屬(Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 等)或鑭系陽離子(如 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 等)。

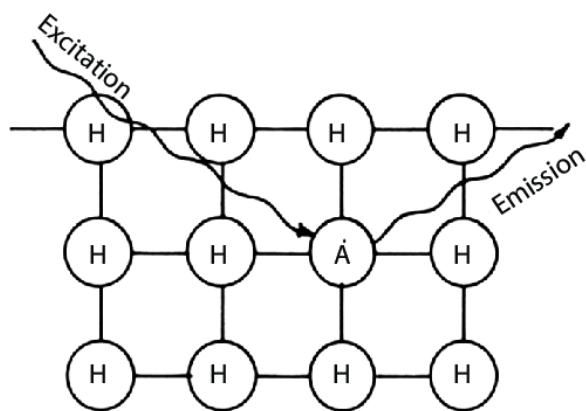


圖 1-9 發光二極體之放光機制圖。[20]

1.4 螢光粉之放光機制

螢光粉之放光機制涵蓋賈布朗斯基圖(Jabłoński diagram)、法蘭克-康頓原理(Franck-Condon principle)、斯托克位移(Stokes shift)、黃昆因子(Huang-Rhys factor)等概念。下列章節將介紹前述原理，並細述其造成之光譜影響。



1.4.1 賈布朗斯基圖(Jabłoński Diagram)

賈布朗斯基圖(Jabłoński Diagram)為解釋分子躍遷之能量圖，如圖 1-10，為波蘭物理學家 Aleksander Jabłoński 於 1933 年揭示。可用於闡述活化劑於螢光粉主結構中受光分子激發後可發生之能量釋放路徑。^[21]

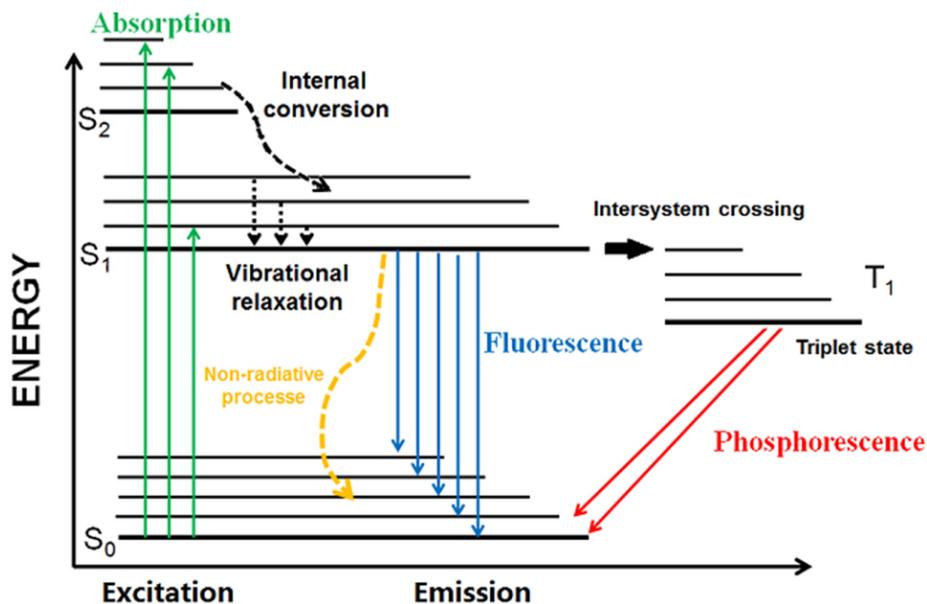


圖 1-10 賈布朗斯基圖。^[22]

賈布朗斯基圖之縱軸(y 軸)為能量，其沿縱軸增加，而能階藉水平黑線表示。其中，電子能態間之能量傳遞分為可放光之輻射躍遷(radiative transitions)，一般藉實線表示，與無光子吸收或放射之非輻射躍遷(non-radiative transitions)，一般藉虛線表示。活化劑之電子受光激發(excitation)如圖 1-10 中綠線所示，電子吸收能量後自基態(ground state; S₀)躍遷至能量較高之單重激發態(excitation; S₁ 或 S₂)與其能量更高之震動態，為約 10^{-15} 秒之躍遷。電子被激發後，能量可經多種途徑耗散，第一種途徑為非輻射之震動緩解(vibration relaxation)，其可將能量轉化為動能並轉移至周圍分子，而此種能量轉換僅發生於震動能階之間，如圖 1-10 中黑色短虛

線所示，為介於 10^{-14} 至 10^{-11} 秒之躍遷。然而，若震動能階與電子能階重疊，則被激發之電子將可自較高電子能階之震動能階躍遷至較低電子能階之另一震動能階，此途徑即非輻射之內部轉換(internal conversion)，如圖 1-10 中黑色長虛線所示，其躍遷過程亦為 10^{-14} 至 10^{-11} 秒。依據卡莎定則(Kasha's rule)，光子之放射僅發生於最低激發態(S_1)至基態(S_0)，故電子先藉震動緩解與內部轉換之形式至最低激發態後，即可藉輻射躍遷釋放光子使之回至基態，此形式之放光為螢光(fluorescence)，如圖 1-10 中藍色實線表示，為介於 10^{-9} 至 10^{-7} 秒之躍遷。

分子亦可採用另一種能量耗散路徑，即系統間轉移(intersystem crossing)，如圖 1-10 黑色水平箭頭所示。此為電子將自旋多重性(spin multiplicity)自激發單重態(singlet, S_1)轉變為激發三重態(triplet, T_1)之過程。基於電子選擇率(spin-selection rule)此轉移不應發生，為自旋禁止之躍遷(spin-forbidden transition)，然因震動因素與選擇率耦合，此躍遷部分允許，為介於 10^{-8} 至 10^{-3} 秒之緩慢躍遷過程。而於 T_1 最低震動能階之電子可藉兩種方式緩解至基態 S_0 ，其一為直接放射光子之躍遷，自激發三重態至單重態基態之輻射躍遷，此過程稱為磷光(phosphorescence)，為介於 10^{-4} 至 10^{-1} 秒緩慢之禁止躍遷，如圖 1-10 中紅色實線表示。另一種為延遲螢光(delayed fluorescence)，其先藉系統間轉移回激發單重態 S_1 ，再藉輻射躍遷至電子基態 S_0 。^[21] 本研究之發光(luminescence)現象即包含螢光與磷光。

1.4.2 法蘭克-康頓原理(Franck-Condon Principle)

法蘭克-康頓原理描述電子振動躍遷之強度或光子之吸收與發射，此理論中之基態、激發態與其振動能態皆為拋物曲線，如圖 1-11。當分子經電子躍遷時，其核構型無顯著變化，乃因原子核之質量較電子大，且電子躍遷發生之速度較原子核響應之速度快。故當原子核與新電子位置重新對齊時，必存在振動發生。^[23]

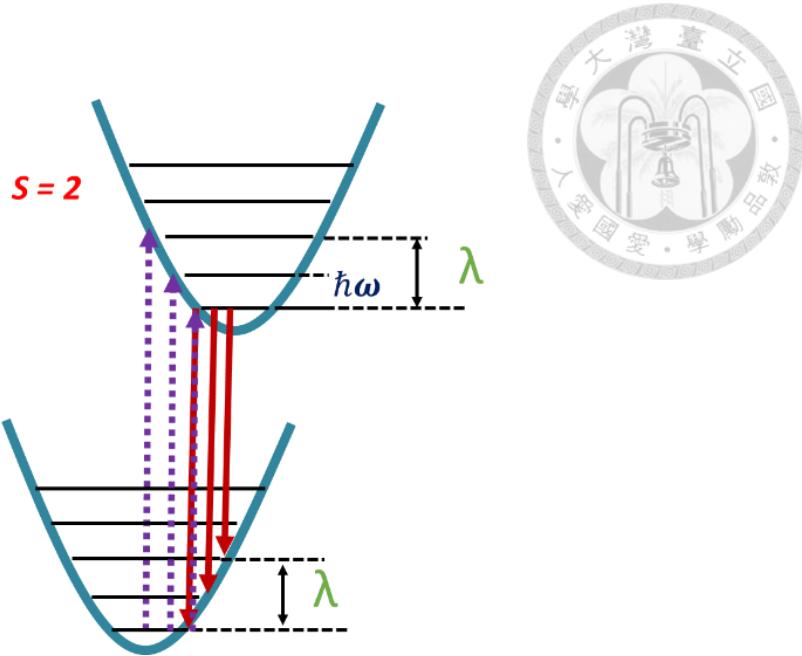


圖 1-11 法蘭克-康頓原理能階躍遷($S=2$)示意圖。

於近似低溫中，電子可吸收能量並藉基態之最低振動能階垂直躍遷(vertical transition)至較高振動態之電子激發態，經前述之卡莎定則振動緩解至最低激發能態後，藉輻射躍遷回至電子基態。^[24] 其中，高能態之電子構型將造成原子核平衡位置偏移，使兩能態具相對距離 ΔR ，此可視為主體晶格振動產生之聲子(phonon)與活化劑之電子相互作用，亦為電子-聲子耦合作用(electron-phonon coupling)。而當 $\Delta R = 0$ ，耦合效應最弱，放射光譜呈線光譜，稱為零聲子線(zero-phonon line)；當 ΔR 值越大，電子-聲子耦合效應將越強，而導致較寬化之放射光譜。

1.4.3 斯托克斯位移(Stokes Shift)

斯托克斯位移(Stokes shift)為愛爾蘭物理學家 George G. Stokes 命名，描述同一電子躍遷時，其吸收光譜與發射光譜最強訊號之能量差異。^[25,26] 當系統吸收光子，電子可獲得能量並躍遷至激發態，而其可藉熱能散失進行緩解，或藉輻射方式發射光子。當發射之光子能量小於吸收光子之能量，此能量差為斯托克斯位移

(Stokes shift)，其可能為內部轉換與非輻射緩解所造成之能量散失。而當晶格中產生熱耗散或發生光子上轉換(photon upconversion)，則發射之光子能量將高於吸收光子之能量，此能量差即為反斯托克斯位移(anti-Stokes shift)。^[27] 如圖 1-12 中所示，其斯托克斯位移能量可藉下式表示：

$$E_{Stokes} = 2\lambda \quad (\text{式 1-1})$$

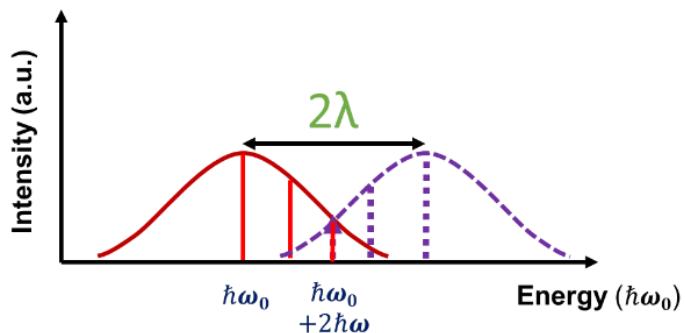


圖 1-12 斯托克斯位移關係圖。

1.4.4 電子-聲子耦合效應(Electron-Phonon Coupling)

電子-聲子耦合效應為電子與振動之主結構相互作用所生成之現象，可藉法蘭克-康頓原理解釋電子與結構產生之位移，如圖 1-11 所示。為量化電子-聲子耦合效應，藉黃昆因子(Huang-Rhys factor) S 值與兩電子能態相對距離(ΔR)之關係做計算，其關係式如下：

$$S = \frac{1}{2} \alpha (\Delta R)^2 ; \alpha = \frac{m \cdot \omega_0}{\hbar} ; \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{式 1-2})$$

式中之 m 為減縮質量， ω_0 為角動量， \hbar 為普朗克常數($6.626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg/s}$)。如圖 1-11 中所示，於低溫光譜中觀測之線光譜數量為 $S+1$ 個，若觀測三吸收與放射光譜，即黃昆因子 S 為 2 之例子。為得知電子-聲子耦合效應，藉量測前述之斯托克斯位移能量，得下列關係式：

$$E_{Stokes} = 2\lambda = 2S\hbar\omega = \alpha(\Delta R)^2\hbar\omega \quad (\text{式 1-3})$$

由此式可得知結構振動較大時，主體晶格之剛性(rigidity)越差，兩電子能態距離(ΔR)較大，並得較大之黃昆因子(S)。故可藉觀測斯托克斯位移量化電子-聲子耦合效應，其對應光譜之變化如圖 1-13 所示。^[28]

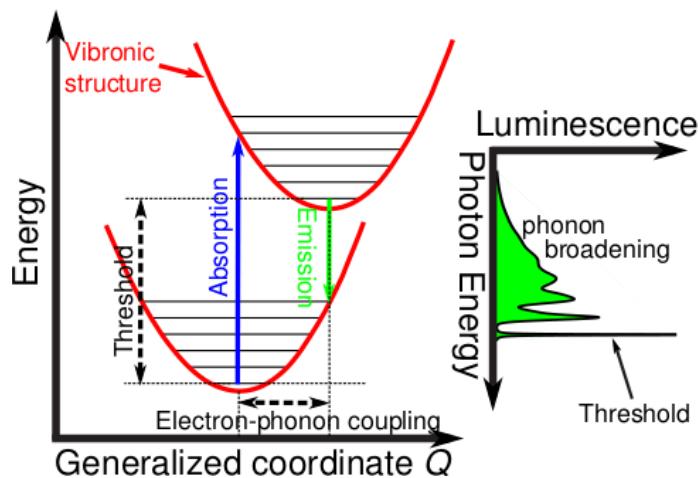


圖 1-13 Eu^{2+} 融光粉之激發譜與於藍光激發下之放射譜。^[29]



1.5 活化劑之選擇

活化劑為螢光粉之發光中心，選擇不同元素作為活化劑，將影響螢光粉特性，如吸收與發射波長、光譜形式等。針對放射紅外光元素之選擇，前人多藉過渡金屬與稀土離子如 Cr^{3+} 、 Cr^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Ni^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Nd^{3+} 等摻雜至無機主體材料，使螢光粉於電子緩解時發射近紅外光。^[30] 然稀土離子 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 與 Nd^{3+} 一般呈窄帶發射，且因對稱禁止(parity-forbidden)之 $f-f$ 路遷，其吸收較弱。^[31] Eu^{2+} 離子雖具對稱允許(parity-allowed)之 $f-d$ 路遷得增強吸收強度，然其發射峰主要位於可見光區域，僅少數 Eu^{2+} 摻雜螢光粉之發射可延伸至遠紅光區，故難實現較長波長之近紅外光發射，如圖 1-14 所示。^[32] 而過渡金屬離子 Mn^{4+} 一般位於強晶體場(crystal-field)，故放射較窄之發射帶，且其難以調控，如圖 1-15。^[33] 藉 $d-d$ 路遷之過渡金屬 Cr^{3+} 、 Cr^{4+} 、 Ni^{2+} ，因其可於紅外光區段放射寬譜，並可藉調控晶場強度改變放光位置，為紅外光螢光粉放光中心之合適選擇。故本研究將藉 3d 過渡金屬之 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 為活化劑，於下文將詳述 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 之放光特性。

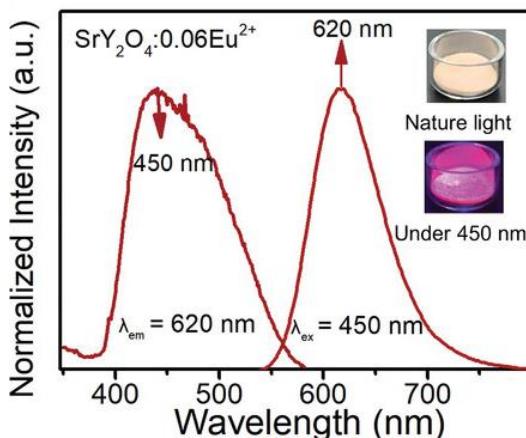


圖 1-14 Eu^{2+} 螢光粉之激發光譜與於藍光激發下之放射光譜。^[32]

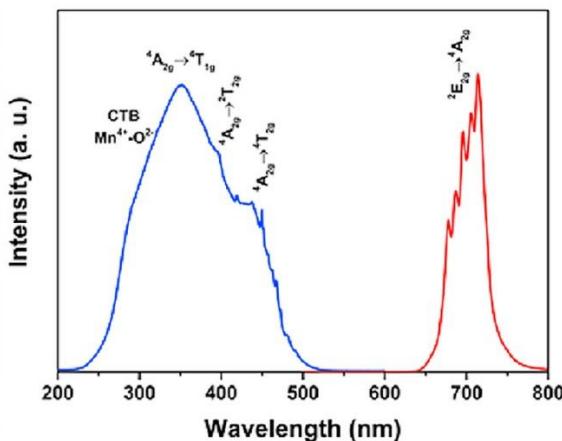


圖 1-15 Mn^{4+} 螢光粉之激發光譜與於藍光激發下之放射光譜。^[33]

1.5.1 3d 過渡金屬之優勢

3d 過渡金屬為元素週期表中第一列之 d 區過渡金屬，如圖 1-16，涵蓋 3A 至 12A 族之金屬元素。因其含未填滿之 d 軌域價殼層，故具特別之電子構型(electron configuration)並存在單電子，如 d^3 與 d^5 之電子構型。這些元素失去電子，將形成不同價態之離子，如 $\text{Mn}^{2+}(3d^5)$ 、 $\text{Mn}^{3+}(3d^4)$ 與 $\text{Mn}^{4+}(3d^5)$ 。自由電子於 3d 軌域中存在五個簡併態(degeneration)，亦 d 軌域可延電子之三軸分為 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 與 d_{z^2} 五種能量一致之軌域。當元素位於六配位環境並形成具 O_h 對稱性之八面體時，五簡併態將分裂成兩能量不同之能階，如圖 1-16 左側所示。 d_{xy} 、 d_{yz} 與 d_{xz} 軌域具相同能量且能量較低，為 t_{2g} 對稱性之電子軌域；能量較高之能階 $d_{x^2-y^2}$ 與 d_{z^2} 亦具相同能量，為具 e_g 對稱性之電子軌域。反之，當元素位於四配位環境並形成具 T_d 對稱性之四面體時，五簡併態將分裂如圖 1-16 右側所示。其中 Dq 為單位表示晶場強度(crystal field strength)，其將於後續章節詳述。^[34]

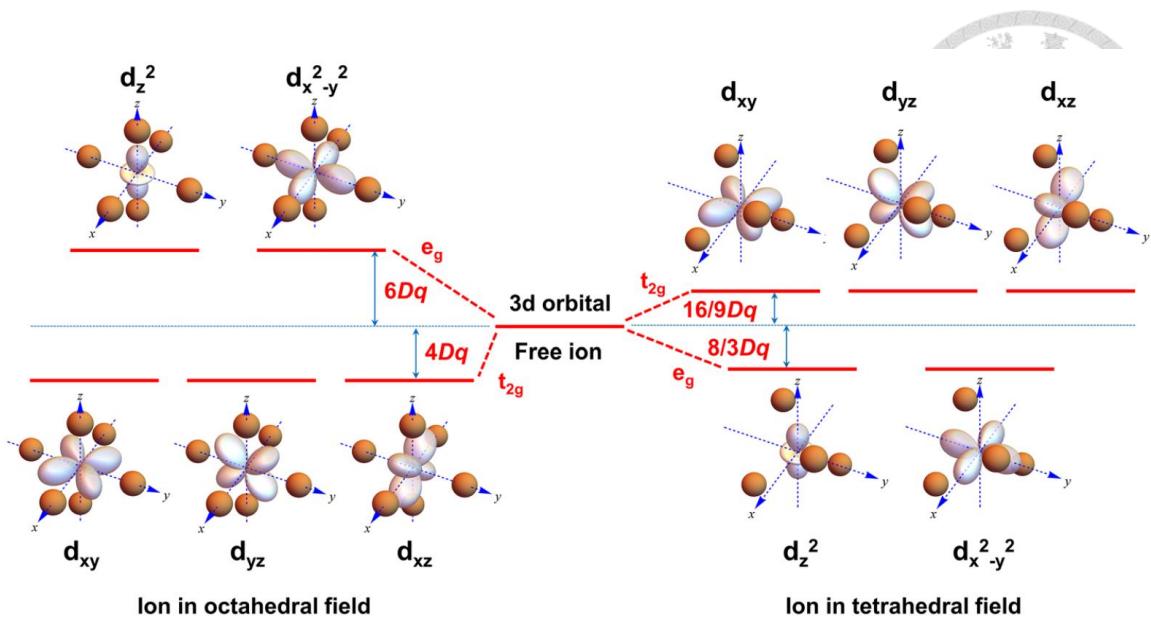


圖 1-16 d 軌域於不同配位中之晶場分裂示意圖。^[30]

$3d$ 過渡金屬受光激發時，一般藉 d - d 跃遷吸收能量，並依上述分裂方法區分電子基態與激發態能階。如元素位於八面體之六配位結構，電子可自較低能量之 t_{2g} 基態激發至較高能量之 e_g 能階，再藉電子緩解至基態並藉放光形式釋放能量，而其放光能量即為能階差。

1.5.2 活化劑 Cr^{3+} 之特性

Cr 為一過渡金屬元素，具 $[\text{Ar}]3d^54s^1$ 電子組態，其常見之氧化態為具 $3d^3$ 價殼電子之 Cr^{3+} 與具 $3d^2$ 價殼電子之 Cr^{4+} 。雖為相同元素，然因電子組態不同使氧化態具差異，且放射光譜譜型亦不同， $3d^3$ 組態之 Cr^{3+} 僅於六配位環境時可放射紅光至遠紅光，如圖 1-17 所示，而 $3d^2$ 組態之 Cr^{4+} 僅於四配位環境時放射近紅外光，如圖 1-18 所示。^[8,35,36] 因 Cr 之 d 軌域價殼層易受外界環境影響，使配位環境改變而造成不同晶場強度，故可藉調控配位環境改變含鉻螢光粉之放光位置，使放射光譜紅移或藍移。^[37] 本研究將針對六配位環境之 $3d^3$ 過渡金屬 Cr^{3+} ，探討結構對於光譜之影響。

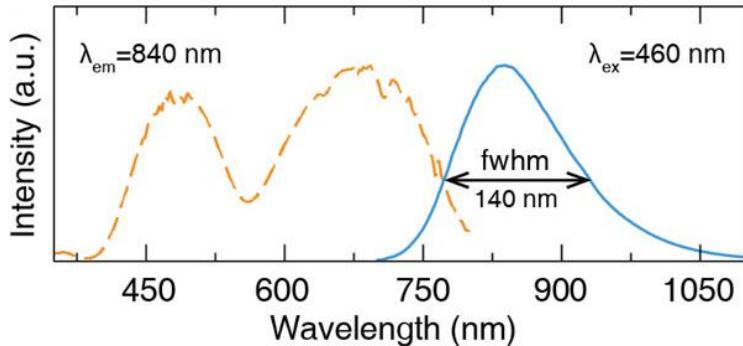


圖 1-17 典型 Cr^{3+} 於受藍光激發後之放光。^[38]

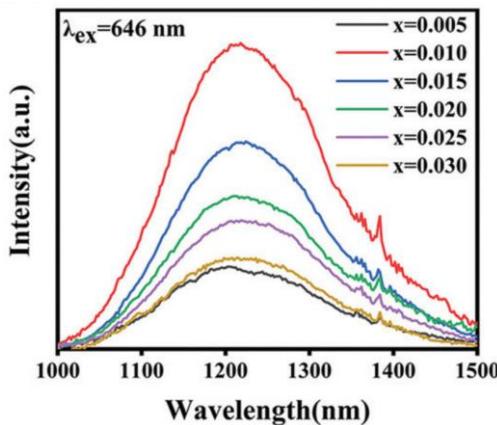


圖 1-18 典型 Cr^{4+} 於受光激發後之放光。^[39]

1.5.3 活化劑 Ni^{2+} 之特性

Ni 亦為一過渡金屬元素，具 $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ 電子組態，而一般作為螢光粉放光中心之氧化態為具 $3d^8$ 價殼電子之 Ni^{2+} ，因其基態與激發態之能階差較小，故放光範圍至近紅外光二區波段，如圖 1-19 所示，其放光可涵蓋 $1050\text{--}1550\text{ nm}$ 。^[40] 此放光範圍較 Cr^{3+} 與 Cr^{4+} 之光譜紅移且寬化，更利於作為紅外光源之應用，為最新發展之趨勢。然因 Ni^{2+} 易與主結構之 d 軌域偶合導致放光效率較低，一般須藉較



高能之 808 nm 或 980 nm 雷射激發，於能源效益上表現欠佳，故欲藉 Ni^{2+} 作為活化劑之高效能近紅外光二區螢光粉相當具挑戰性。^[41]

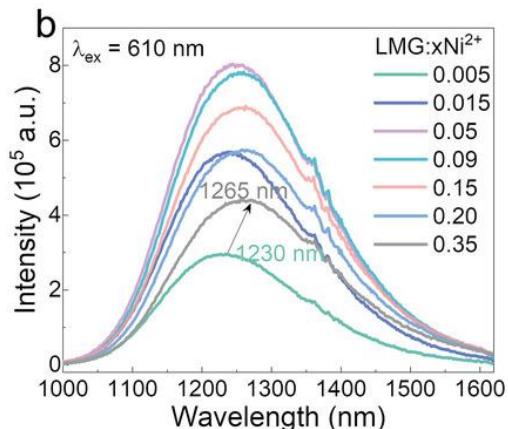


圖 1-19 典型 Ni^{2+} 於受光激發後之放光。^[40]

1.6 主體晶格影響活化劑之因素

主體晶格為螢光粉之主結構，並於其中摻雜活化劑作為放光中心，而主結構則作為提供放光環境之角色，故選擇不同晶體結構將導致相同活化劑之放光改變。又因活化劑為少量添加至主結構之摻雜劑，故選擇主體結構時，須考慮其應包含與活化劑半徑大小相似與價態相等之陽離子，以利於摻雜劑之取代，並可降低晶格扭曲程度與避免結構空缺(vacancy)生成。下文將詳述藉調控主體晶格導致螢光粉放光光譜變化之原因與結果。

1.6.1 晶體場理論(Crystal Field Theory)

過渡金屬於六配位之八面體環境時，因 d 電子軌域如前節所述將五簡併態(d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 、 $d_{x^2-y^2}$ 與 d_{z^2})分裂為具 e_g 對稱性之較高能態軌域 $d_{x^2-y^2}$ 與 d_{z^2} ，與具 t_{2g} 對稱性之較低能態軌域 d_{xy} 、 d_{yz} 與 d_{xz} ，如圖 1-20 所示。故當過渡金屬之電子受光激



發，其可發生 d - d 允許躍遷，並自較低能量之 t_{2g} 能態躍遷至 e_g 能態，其中晶場分裂程度藉 Δ_0 表示，且八面體之晶場分裂 $\Delta_0 = 10 Dq$ ，而 Dq 與配位環境之關係如下：

$$Dq = \frac{ze^2r^4}{6R^5} \quad (\text{式 1-4})$$

其中 Dq 為主體晶格之晶體場強度， z 為配位陰離子之價態， e 為電荷常數， r 為 d 軌域波函數之半徑， R 為中心陽離子與陰離子之距離。藉此公式即可得知陰陽離子之選擇所造成之電荷數與晶場強度之差異，亦可藉調控配位鍵長 R 改變晶場強度，而陰陽離子間距離越短，其造成之晶體強度越大。

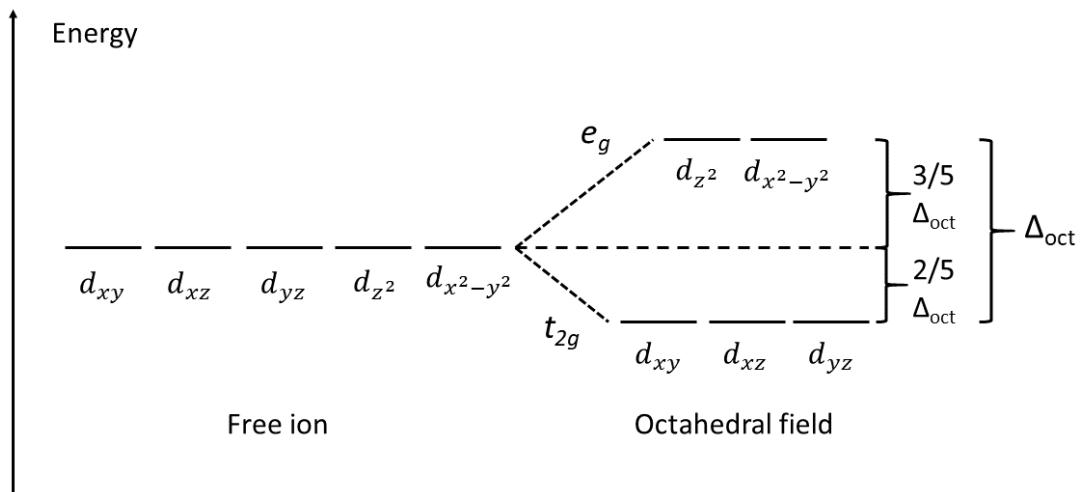


圖 1-20 d 軌域於六配位八面體環境之晶場分裂狀況。^[42]

1.6.2 田邊-菅野圖(Tanabe-Sugano Diagram)

於配位化學中，田邊-菅野圖(Tanabe-Sugano diagram)可預測配位化合物於紫外光、可見光與紅外光譜中之吸收與放射狀況，並可用於計算晶場分裂能 $10 Dq$ 之數值。此系列圖譜於 1945 年為田邊行人與菅野曉揭示，於此之前，顯少人瞭解金屬複合離子(complex metal ions)中之激發電子能態。過往研究多藉漢斯·貝特

(Hans Bethe)建立之晶體場理論與朱利奧·拉卡(Giulio Racah)之斯雷特積分線性組合，亦為現今所知拉卡參數(Racah parameters)，解釋八面體配位金屬之吸收光譜。
[43,44]

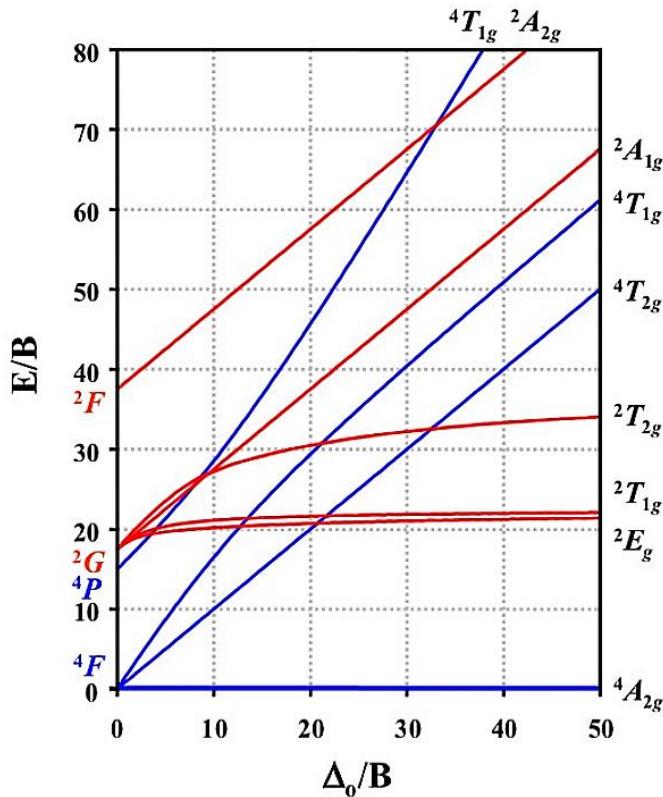


圖 1-21 d^3 電子組態之田邊-菅野圖。[42]

此圖根據相同電子數第一行過渡金屬之吸收光譜趨勢，估計每種 d 電子組態之兩拉卡參數 B 與 C 之值，且所有晶場強度下之基態能量均視為零，故其他激發態之能階皆為相對基態能量繪製。^[45] 因本研究於兩主題中均使用 Cr^{3+} 作為活化劑，故藉 Cr^{3+} 之 d^3 電子組態作為範例，其田邊-菅野圖如圖 1-21 所示。圖中之 x 軸為配位晶場分裂參數除拉卡參數 B 表示， Δ_0/B ，又因 $\Delta_0 = 10 Dq$ ，亦可示為 $10 Dq/B$ 。圖中 y 軸則為能量 E，並依量化 d 電子之排斥力之拉卡參數 B 縮放。^[46] 田邊-菅野圖中每條斜線均代表一特定電子能階(electronic state)，若存在相同對稱性

能階之混合，則將使斜線彎曲。基於電子選擇率，僅自旋多重性 $\Delta S = 0$ 時為電子自旋允許(spin-allowed)之躍遷，此時於電子緩解至基態所釋放之能量將形成寬放射譜(broadband emission)；反之，若自旋多重性 $\Delta S \neq 0$ ，則為自旋禁止(spin-forbidden)之躍遷，其放射譜為窄光譜(narrowband emission)。藉 d^3 電子組態為例，基態為 $^4A_{2g}$ 能階，而激發態 $^4T_{1g}(^4P)$ 、 $^4T_{1g}(^4F)$ 與 $^4T_{2g}(^4F)$ 均為自旋允許之躍遷，此些躍遷於緩解時將形成寬放射譜，於圖 1-18 中此些能階為藍色實線標示，而圖中其餘能階皆為自旋禁止之躍遷，均形成窄放射譜，為紅色實線標示。

如前述卡莎定則所規範，電子之輻射緩解僅發生於最低激發態至基態能階，又田邊-菅野圖 x 軸為晶場分裂能量，可得 d^3 電子組態，當電子處於強晶場(strong crystal field)分裂，電子僅能自電子自旋禁止之 $^2T_{1g}$ 與 2E_g 能階緩解至基態，其放射光譜僅存在較高能量之窄譜放射；若可將晶場削弱至電子自旋禁止與允許之交界處，如圖 1-21 中 $\Delta_0/B \approx 20$ ，則電子緩解至基態時將同時存在窄放射譜與寬放射譜；若晶場分列低於此交界處，則處於弱晶場(weak crystal field)環境，最低激發態為電子自旋允許之 $^4T_{2g}$ 能階，可得較低能量且較紅移之寬放射譜。故可藉調控晶場之強弱調控活化劑放射譜之譜寬與位置。如 $\text{Ga}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 與 $\text{Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 為 Fang 等人^[47] 與 Zhong 等人^[48] 揭示，如圖 1-22，此些藉晶格膨脹之研究成功揭示紅移與寬化之近紅外線放射光譜。

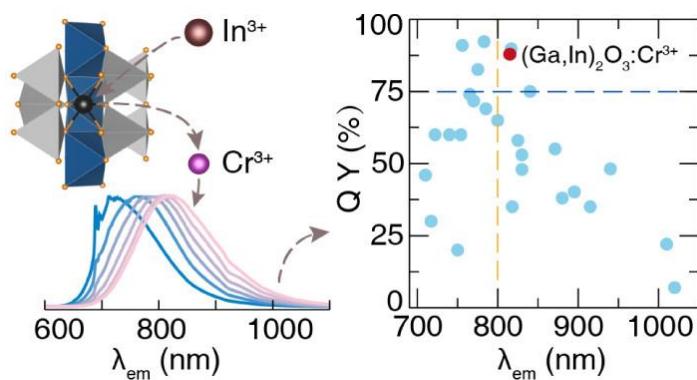


圖 1-22 Cr^{3+} 於 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 結構中摻雜 In^{3+} 之光譜變化。^[48]



1.6.3 淬滅效應(Quenching Effect)

淬滅效應為影響螢光粉放光效率之重要因素，此效應增強將導致螢光粉放光強度降低，其中此效應可分為濃度淬滅(concentration quenching)與熱淬滅(thermal quenching)。

(a) 濃度淬滅(concentration quenching)：

當活化劑摻雜於主結構中之濃度上升，其放光強度應隨之上升，然而當其達臨界濃度後，發光強度將逐漸下降。因活化劑之濃度上升促使其相對距離縮短，能量易自一放光中心轉移至另一放光中心，並最終落於晶格缺陷(defect)，導致能量之喪失與放光強度之削弱。故活化劑一般藉低濃度取代得最佳放光效率，如圖 1-23 所示。

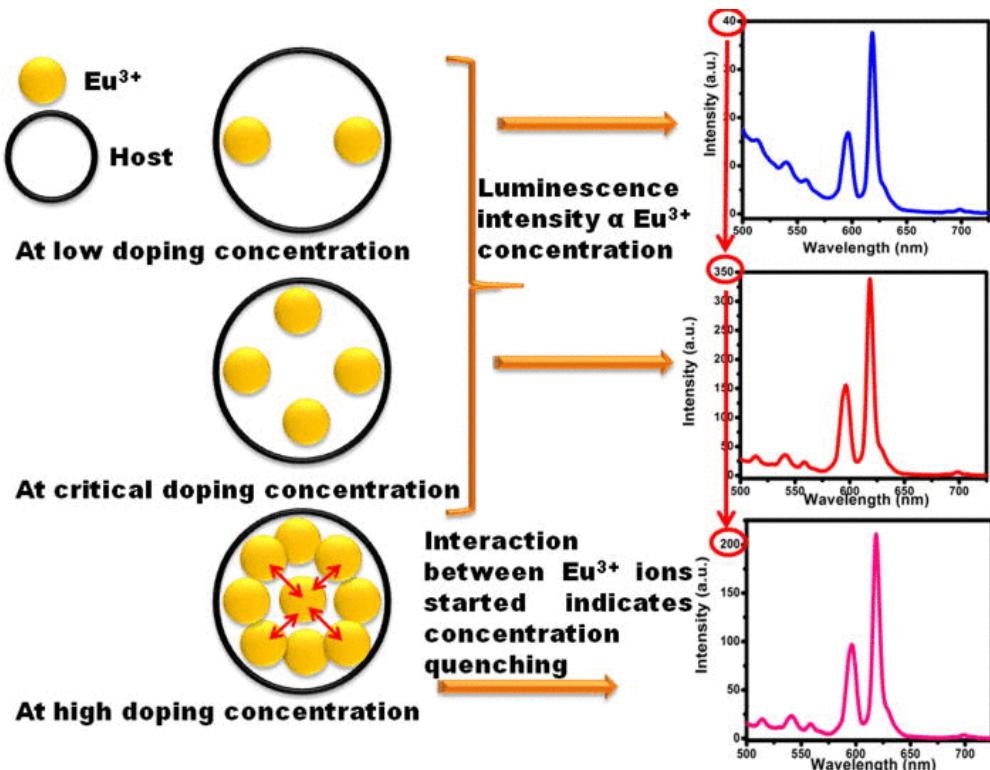


圖 1-23 濃度淬滅效應影響放光效率示意圖。[49]

(b) 热淬滅(thermal quenching)：

热淬滅效應為螢光粉受熱導致放光效率變差之現象，其機制分為兩種，其一為熱游離效應(thermal ionization)，二為熱致非輻射緩解(thermally activated crossover)。熱游離效應為當電子受能量激發至激發態時，一般為放射光子緩解至基態，然因熱提供能量使電子游離至主體晶格導帶(conduction band)而導致之放光強度下降。如圖 1-24 所示，若主體晶格導帶與價殼層(valance band)之能量差(bandgap)較小，則此現象較易發生。而另一機制如圖 1-25 所示，藉前述法蘭克-康頓原理可解釋主體結構振動時存在基態與激發態間之中心位移 ΔR ，因而造成兩拋物線能階相交於交界點(crossing point)。當電子受激發自基態能階躍遷至激發態能階，再緩解至最低能階後，應藉放光方式緩解至基態，如圖 1-25 左側所示。然而，當電子吸收能量得克服活化能(activation energy; E_A)之熱能達交界處時，電子將藉非輻射放射方式緩解至基態，如圖 1-25 右側所示。此造成放射光削弱之現象即為熱致非輻射緩解效應。其中，若因主晶格造成 ΔR 愈大，活化能愈小，則熱淬滅效應提升，使其受熱時較易因溫度提升而降低放光強度。

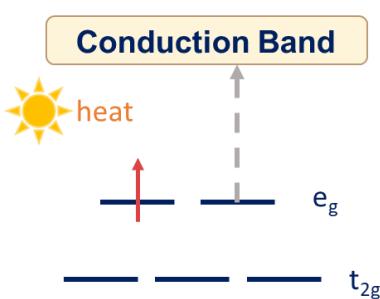


圖 1-24 热游離效應示意圖。

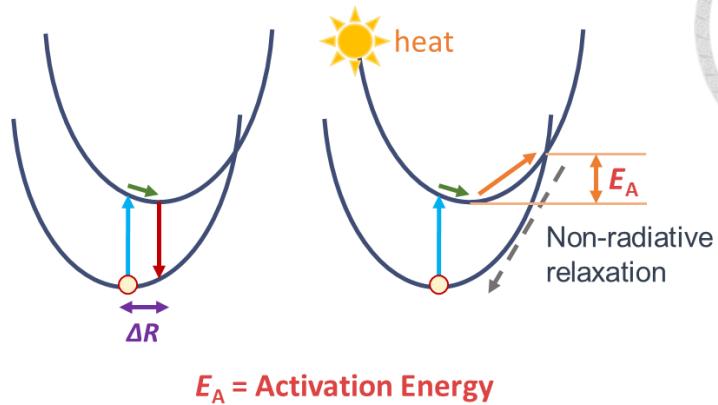


圖 1-25 热致非辐射缓解示意圖。

1.7 螢光粉中之能量轉移(Energy Transfer)

能量轉移(energy transfer)為兩相異活化劑間之能量傳遞機制。於雙活化劑系統中，若電子受激發自基態躍遷至激發態，其放射能量可自一放光中心轉移至另一放光中心之能量近似能階，並於能量接收之放光中心放光，如圖 1-26。一般能量轉移為 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ^[50,51]、 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ ^[52]、 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ^[53]、 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ ^[54] 與 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ^[55,56]，而本研究將著重於 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 能量轉移之螢光粉調控。

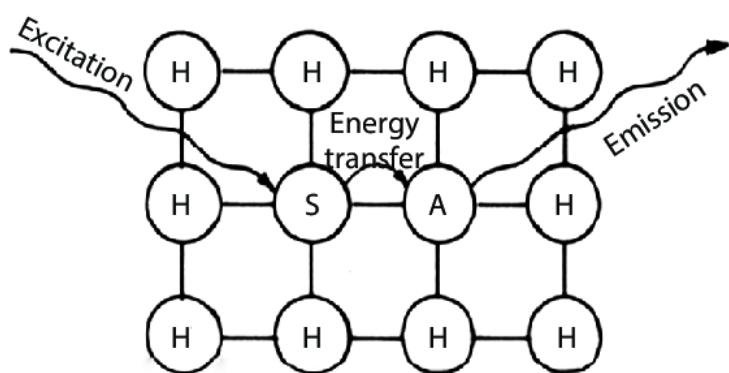


圖 1-26 於螢光粉主體結構中能量轉移效應示意圖。^[20]



1.7.1 Cr³⁺至 Ni²⁺之能量轉移

Cr³⁺與 Ni²⁺共摻雜螢光粉一般為 Cr³⁺將能量轉移至 Ni²⁺之放射系統，其機制如圖 1-27。當 Cr³⁺受藍光激發，可使其電子自 $^4A_{2g}$ 基態躍遷至 $^4T_{1g}$ 激發態，於緩解至最低激發態 $^4T_{2g}$ 後，原為放射光子之形式緩解至基態，亦為一般紅光放射，然若存在於共摻雜系統時，此能量可轉移至 Ni²⁺系統之激發能階 $^3T_{1g}$ ，並緩解至最低激發態 $^3T_{2g}$ 後，於電子緩解至基態時放射近紅外光。將 Cr³⁺於 460 nm 光源激發下之放射光譜與 Ni²⁺於 1200 nm 放射之激發光譜疊合如圖 1-28，則可得圖中綠色重疊範圍，即為可被轉移至 Ni²⁺放光系統之能量。

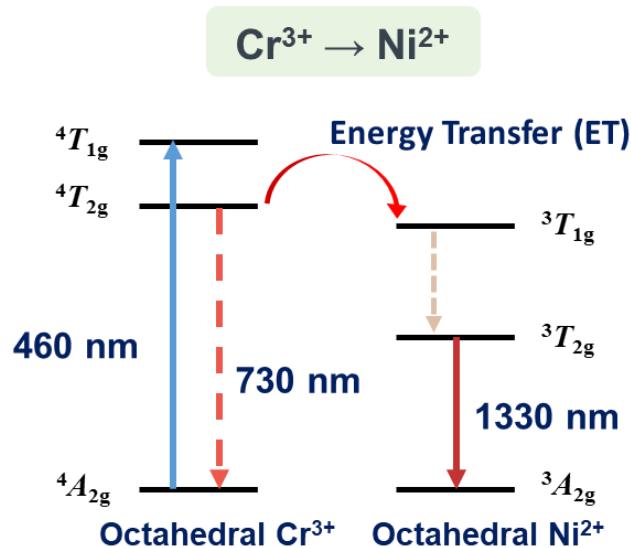


圖 1-27 六配位之 Cr³⁺與 Ni²⁺能量轉移示意圖。

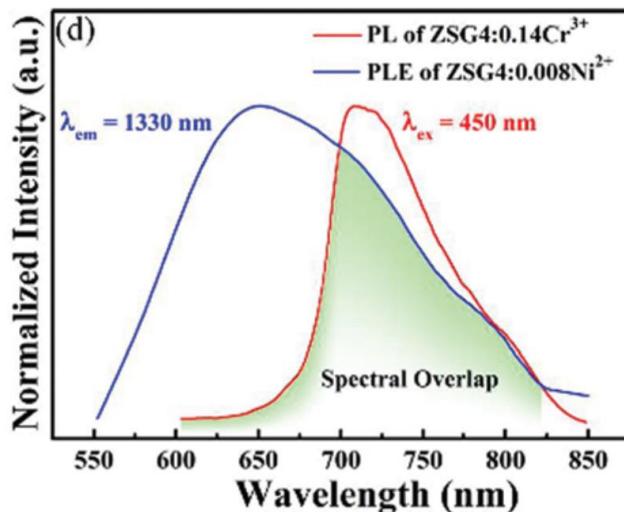


圖 1-28 於 Zn_{1.5}Sn_{0.5}GaO₄ 結構中 Cr³⁺ 之放射光譜與 Ni²⁺ 之激發光譜。[56]

1.8 研究動機與目的

本研究開發放射寬譜且於近紅外區放光之螢光粉為目標，並依不同調控方式分為兩題目：一為藉提升電子-聲子耦合效應調控放射譜寬與二為藉能量轉移概念將近紅外光一區之放光紅移至近紅外光二區。

過往研究揭示 Ga₂O₃ 作為主結構且 Cr³⁺ 作為活化劑之螢光粉，具極高之內部量子效率 (IQE > 90%) 且放射峰值位於 715 nm。近年於拓寬螢光粉放射光譜之研究，主要集中於藉晶格膨脹 (lattice expansion) 降低晶場強度得寬化光譜與產生紅移至紅外線區域之放射，如前述 Ga_{2-x}Sc_xO₃:Cr³⁺ 與 Ga_{2-x}In_xO₃:Cr³⁺ 結構，此些藉晶格膨脹之研究成功揭示紅移與寬化近紅外線之放射光譜。而晶格扭曲 (lattice distortion) 與結構無序 (structure disorder) 可增強電子-聲子耦合效應，亦可導致更寬之放射光譜。故本研究藉陽離子取代 (cation substitution) 方式，於晶格中同時建構膨脹與收縮之環境，亦為於 Ga₂O₃ 主晶格中共摻雜離子半徑較大之 In₂O₃ 與離子半徑較小之 Al₂O₃，以提供類似結構無序之混亂晶體內部，提升電子-聲子耦合作用，並寬化



放射光譜。其中，陽離子 Al^{3+} 與 In^{3+} 依半徑比例計算，將 $\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32}$ 取代陽離子 Ga^{3+} 以維持平均晶格大小而增加內部亂度，本研究示意圖如圖 1-29。

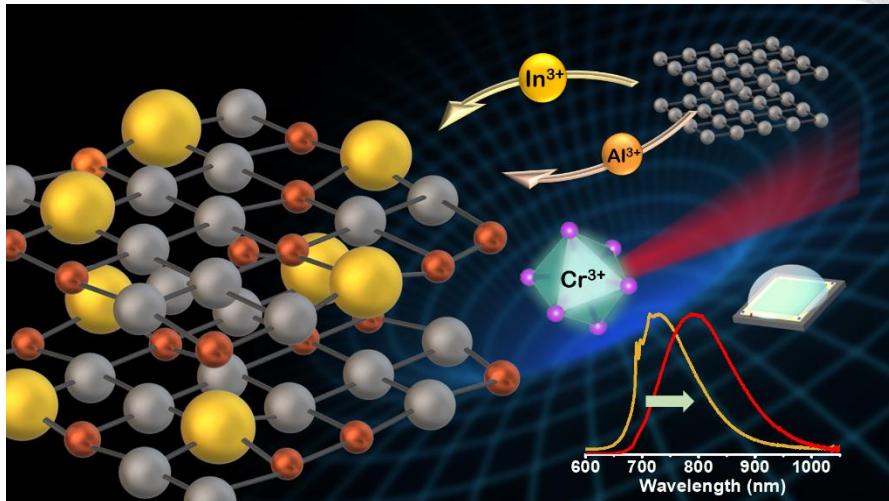


圖 1-29 近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 融光粉之研究示意圖。

近年來，紅外光發展自一區近紅外光拓展至二區近紅外光，故選擇可於近紅外光二區放光之 Ni^{2+} 為二區螢光粉之活化劑。過往研究一般藉 808 nm 與 980 nm 雷射作為激發光源並以 Ni^{2+} 為發光中心組成螢光粉，然此方法於能源效益上難獲取良好效率，故欲藉能量轉移機制，活用效率較高之藍光 LED 作為激發光源，於含 Ni^{2+} 融光粉中共摻雜 Cr^{3+} 。又因前人文獻揭示正尖晶石型結構(normal spinel structure)作為主結構之螢光粉可藉陽離子取代得反尖晶石型結構(inverse spinel structure)，其中效率最高之樣品為介於中間部分之部分尖晶石型結構(intermediate spinel structure)。故本研究選擇部分尖晶石結構之 MgGa_2O_4 作為主結構，並摻雜兩活化劑 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 作為放光中心，欲使 Cr^{3+} 吸收藍光激發後，再將能量轉移至 Ni^{2+} 系統並放射二區近紅外光，研究示意圖如圖 1-30 所示。

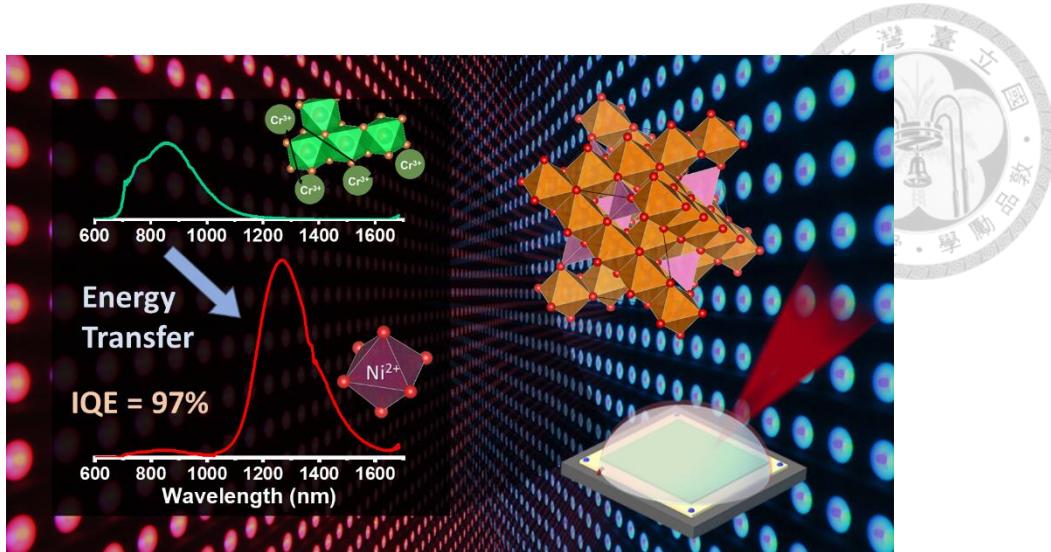


圖 1-30 紅外光二區 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 融光粉之研究示意圖。

本研究之新穎性為藉陽離子取代法調控近紅外光螢光粉，此方法於第一部分寬化放射光譜，於第二部分提升放光效率，並搭配結構精修等結構鑑定方法探討其對於配位環境與放光性質之影響，最終藉 LED 進行封裝測試並證實其於應用層面之潛力。

第二章 實驗步驟與儀器分析原理

本章節描述近紅外光螢光粉使用之藥品、合成方法與分析技術。其中實驗分為兩部分，一為設計並合成一系列近紅外光一區 $Ga_{2-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:Cr^{3+}$ 螢光粉，二為設計並合成一系列近紅外光二區 $MgGa_2O_4:Cr^{3+},Ni^{2+}$ 螢光粉。

2.1 化學藥品

本研究於合成近紅外光螢光粉所使用之化學藥品如表 2-1 所示。

表 2-1 本研究使用之化學藥品。

化學藥品	化學式	純度	廠牌
氧化鎵 Gallium oxide	Ga_2O_3	99.99%	Gredmann
氧化鋁 Aluminum oxide	Al_2O_3	99.995%	Gredmann
氧化銦 Indium oxide	In_2O_3	99.99%	Alfa Aesar
氧化鉻 Chromium oxide	Cr_2O_3	99.9%	Sigma-Aldrich
氧化鎂 Magnesium oxide	MgO	99.0%	Sigma-Aldrich
氧化鎳 Nickel oxide	NiO	97.0%	Acros



2.2 近紅外光螢光粉之合成方法

合成螢光粉之方法涵蓋水熱法(hydrothermal method)、溶膠凝膠法(sol-gel method)、噴霧熱裂解法(spray-pyrolysis)、燃燒法(combustion process)、共沉澱法(co-precipitation)、固態反應法(solid-state reaction)等。^[57-62] 其中因固態反應法具成本低、實驗簡易等優點，為合成螢光粉最常見之方法，而本研究亦採此方法分別進行近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉與近紅外光二區 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉之合成。^[63]

2.2.1 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之設計與合成

欲藉 In^{3+} 與 Al^{3+} 共摻雜入 Ga_2O_3 主結構中，考慮 In^{3+} 與 Al^{3+} 於六配位環境中之陽離子半徑大小分別為 0.8 \AA 與 0.535 \AA ，且 Ga^{3+} 於六配位環境中之陽離子半徑大小為 0.62 \AA ，故計算藉 $\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32}$ 之比例取代 Ga^{3+} 可得相同平均半徑。^[64] 本研究之近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉使用氧化鎵、氧化鋁、氧化銦與氧化鎗為前驅物，且利用上述之固態反應法合成，其步驟如下：

- (1) 於電子天平秤取氧化鎵、氧化鋁、氧化銦與氧化鎗之起始物化學藥品，並藉 $(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})^{3+}$ 等莫耳比例取代 Ga^{3+} ，其中取代之莫耳數比 $x = 0-0.9$ 。各藥品之秤量克數如表 2-2。
- (2) 將起始物置入瑪瑙研鉢中，以杵將其混合並研磨至少 20 分鐘直至其均勻。
- (3) 將混合均勻之起始物轉置於氧化鋁坩鍋(alumina crucible)中。
- (4) 於方型高溫爐(furnace)中以 1550°C 於空氣中燒結 5 小時，如圖 2-1 所示。^[65]
- (5) 經自然降溫，並移出產物。
- (6) 將產物以瑪瑙研鉢均勻研磨，並妥善保存以利後續之分析。

表 2-2 近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉各藥品之秤量克數。

	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Cr_2O_3	total
$x = 0$	0.0000 g	1.9838 g	0.0000 g	0.0162 g	2.0000 g
$x = 0.1$	0.0374 g	1.8984 g	0.0479 g	0.0164 g	2.0000 g
$x = 0.2$	0.0753 g	1.8117 g	0.0965 g	0.0165 g	2.0000 g
$x = 0.3$	0.1138 g	1.7236 g	0.1459 g	0.0166 g	2.0000 g
$x = 0.4$	0.1530 g	1.6341 g	0.1961 g	0.0168 g	2.0000 g
$x = 0.5$	0.1928 g	1.5431 g	0.2471 g	0.0169 g	2.0000 g
$x = 0.6$	0.2333 g	1.4507 g	0.2990 g	0.0170 g	2.0000 g
$x = 0.7$	0.2744 g	1.3567 g	0.3517 g	0.0172 g	2.0000 g
$x = 0.8$	0.3163 g	1.2611 g	0.4053 g	0.0173 g	2.0000 g
$x = 0.9$	0.3588 g	1.1640 g	0.4598 g	0.0175 g	2.0000 g



圖 2-1 方型高溫爐之外觀。



2.2.2 $MgGa_2O_4:Cr^{3+}, Ni^{2+}$ 融光粉之設計與合成

欲摻雜活化劑 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 於主結構 $MgGa_2O_4$ ，須考慮其為部分尖晶石型結構，可致活化劑放光之六配位環境由 Mg^{2+} 與 Ga^{3+} 共組合，又考慮陽離子價數與半徑差異，可假設同為二價陽離子之 Ni^{2+} ($r = 0.69 \text{ \AA}$; CN = 6)取代 Mg^{2+} ($r = 0.72 \text{ \AA}$; CN = 6)，而三價陽離子之 Cr^{3+} ($r = 0.615 \text{ \AA}$; CN = 6)取代相同價數之 Ga^{3+} ($r = 0.62 \text{ \AA}$; CN = 6)。故假設摻雜活化劑 Cr^{3+} 含量為 x 與活化劑 Ni^{2+} 含量為 y ，可得化學式 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 。本研究之近紅外光二區 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 融光粉使用氧化鎂、氧化鎵、氧化鉻與氧化鎳為前驅物，且利用上述之固態反應法合成，其步驟如下：

- (1) 於電子天平秤取氧化鎂、氧化鎵、氧化鉻與氧化鎳之起始物化學藥品，並以 $x = 0-0.08$ 與 $y = 0-0.04$ 等莫耳比例分別取代 Mg^{2+} 與 Ga^{3+} 。本研究實驗之莫耳比例如表 2-3，且各組實驗藥品秤量克數如表 2-4 至 2-8。
- (2) 將起始物置入瑪瑙研鉢中，以杵將其混合並研磨至少 20 分鐘直至均勻。
- (3) 將混合均勻之起始物轉置於氧化鋁坩鍋中。
- (4) 參考本實驗室正進行之研究，於方型高溫爐中以 1250°C 於空氣中燒結 5 小時。
- (5) 經自然降溫，並移出產物。
- (6) 將產物以瑪瑙研鉢均勻研磨，並妥善保存以利後續之分析。

表 2-3 近紅外光二區 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉實驗之莫耳比例。

	$y = 0$	$y = 0.005$	$y = 0.01$	$y = 0.015$	$y = 0.02$	$y = 0.03$	$y = 0.04$
$x = 0$	v	v	v	v	v	v	v
$x = 0.01$	v		v				
$x = 0.02$	v	v	v	v	v	v	v
$x = 0.04$	v		v				
$x = 0.06$	v	v	v	v	v	v	v
$x = 0.08$	v		v				

表 2-4 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $y = 0$ 調控 x 實驗之藥品秤量克數。

$y = 0$	$x = 0.01$	$x = 0.02$	$x = 0.04$	$x = 0.06$	$x = 0.08$
MgO	0.1771 g	0.1772 g	0.1775 g	0.1778 g	0.1781 g
Ga₂O₃	0.8196 g	0.8161 g	0.8091 g	0.8021 g	0.7951 g
Cr₂O₃	0.0033 g	0.0067 g	0.0134 g	0.0201 g	0.0268 g
total	1.0000 g				

表 2-5 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $y = 0.01$ 調控 x 實驗之藥品秤量克數。

$y = 0.01$	$x = 0.01$	$x = 0.02$	$x = 0.04$	$x = 0.06$	$x = 0.08$
MgO	0.1751 g	0.1752 g	0.1755 g	0.1758 g	0.1760 g
Ga₂O₃	0.8183 g	0.8148 g	0.8079 g	0.8009 g	0.7939 g
Cr₂O₃	0.0033 g	0.0067 g	0.0134 g	0.0201 g	0.0268 g
NiO	0.0033 g				
total	1.0000 g				

表 2-6 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $x = 0$ 調控 y 實驗之藥品秤量克數。

x = 0	y = 0.005	y = 0.01	y = 0.015	y = 0.02	y = 0.03	y = 0.04
MgO	0.1760 g	0.1749 g	0.1739 g	0.1729 g	0.1709 g	0.1689 g
Ga₂O₃	0.8224 g	0.8218 g	0.8212 g	0.8205 g	0.8193 g	0.8181 g
Cr₂O₃	0.0000 g	0.0000 g	0.0000 g	0.0000 g	0.0000 g	0.0000 g
NiO	0.0016 g	0.0033 g	0.0049 g	0.0065 g	0.0098 g	0.0130 g
total	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g

表 2-7 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $x = 0.02$ 調控 y 實驗之藥品秤量克數。

x = 0.02	y = 0.005	y = 0.01	y = 0.015	y = 0.02	y = 0.03	y = 0.04
MgO	0.1762 g	0.1752 g	0.1742 g	0.1732 g	0.1712 g	0.1691 g
Ga₂O₃	0.8155 g	0.8148 g	0.8142 g	0.8136 g	0.8124 g	0.8112 g
Cr₂O₃	0.0067 g	0.0067 g	0.0067 g	0.0067 g	0.0067 g	0.0066 g
NiO	0.0016 g	0.0033 g	0.0049 g	0.0065 g	0.0098 g	0.0131 g
total	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g

表 2-8 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 螢光粉 $x = 0.06$ 調控 y 實驗之藥品秤量克數。

x = 0.06	y = 0.005	y = 0.01	y = 0.015	y = 0.02	y = 0.03	y = 0.04
MgO	0.1768 g	0.1758 g	0.1747 g	0.1737 g	0.1717 g	0.1697 g
Ga₂O₃	0.8015 g	0.8009 g	0.8003 g	0.7997 g	0.7984 g	0.7972 g
Cr₂O₃	0.0201 g	0.0201 g	0.0201 g	0.0201 g	0.0200 g	0.0200 g
NiO	0.0016 g	0.0033 g	0.0049 g	0.0066 g	0.0098 g	0.0131 g
total	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g	1.0000 g



2.3 儀器分析

本研究藉一系列儀器鑑定近紅外光螢光粉，其分析涵蓋結構鑑定、螢光性質鑑定與 LED 封裝應用，示意圖如圖 2-2 所示。以下將分為三小節進行詳細介紹。

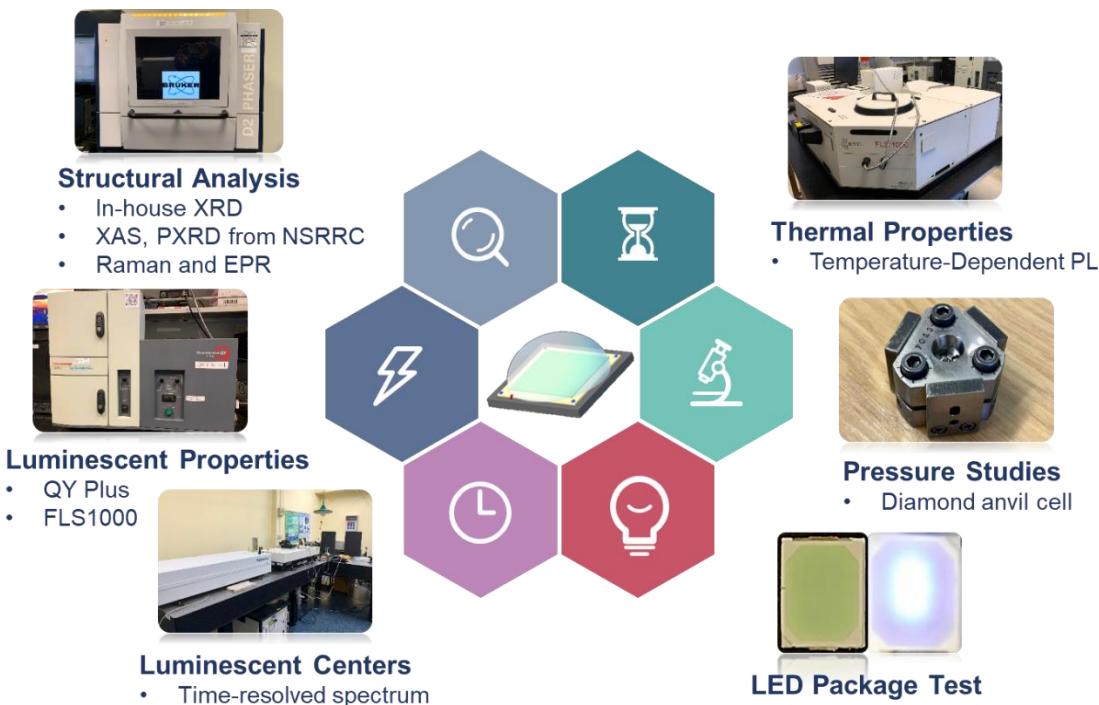


圖 2-2 本研究所使用之儀器示意圖。

2.3.1 結構鑑定

結構鑑定有利於確認螢光粉樣品之結構組成與晶體形貌變化，進而得知微觀下物質之行為規律。為初步鑑定樣品之晶相與純度，藉粉末 X 光繞射儀進行分析，欲得較詳細之結構變化，故使用同步輻射光源之 X 光粉末繞射與中子粉末繞射，並搭配結構精修(Rietveld refinement)得晶胞參數與局部配位環境之變化。為鑑定活化劑之氧化態，藉 X 光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near-edge structure; XANES)得活化劑之價態變化。為瞭解樣品之微結構(microstructure)變化，藉拉曼光譜(Raman spectroscopy)與電子順磁共振光譜得局部環境之對稱性與亂度變化。



2.3.1.1 粉末 X 光繞射(Powder X-Ray Diffraction; XRD)

德國物理學家勞厄(Max von Laue)於 1912 年藉硫酸銅晶體作為三維光柵，使 X 光顯示繞射影像於照相底片，故發現 X 光具繞射現象。^[66] 因結晶性材料中具高度有序(hightly-ordered)且週期性(periodically)之原子排列，布拉格父(William Henry Bragg)子(William Lawrence Bragg)揭示布拉格定律(Bragg's Law)。藉 X 光波長一般與晶體中平面間之間距 d 處於同一數量級(約 1–100 Å)，使其與原子周圍之電子交互作用產生繞射現象，若滿足布拉格定律，將產生明顯建設性干涉。其揭示之布拉格定律如式 2-1：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{式 2-1})$$

式中 d 為相鄰晶面間距， θ 為入射光與平面夾角， n 為任意正整數， λ 為入射光波長。^[67] 布拉格繞射定律示意圖如圖 2-3，若入射光波長之正整數倍等同於一晶面造成之反射光路徑差，則訊號可藉建設性干涉疊加而顯示其 X 光繞射圖譜。

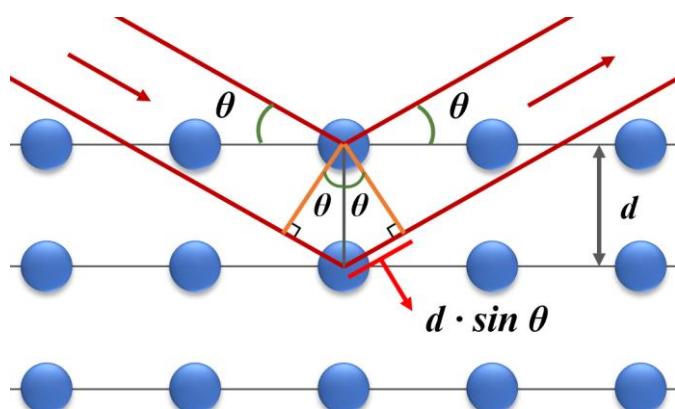


圖 2-3 布拉格繞射定律示意圖。

本研究所使用之粉末 X 光繞射儀為 Bruker 公司之 D2 Phaser Diffractometer 型號，如圖 2-4 所示。此儀器大致可分為 X 光射線管、載台與 X 光偵測器三部分，其採反射式方法得樣品繞射資訊，一般不須考量 X 光吸收。X 光由陰極射線管產生電子並施加電壓加速電子撞擊靶材而產生，常見靶材如表 2-9，而本研究使用之靶材為銅靶。銅靶光譜由 K_α 與 K_β 組成，而 K_α 由 $K_{\alpha 1}$ 與 $K_{\alpha 2}$ 組成，故藉單色器 (monochromator) 過濾 K_β 產生所需之單色 X 光。本研究使用波長為 1.54184 \AA 之銅靶 K_α ，X 光入射於粉末樣品並搭配 2θ 掃描，其反射線為偵測器接收。



圖 2-4 Bruker D2 粉末 X 光繞射儀。

表 2-9 不同靶材之 $K_{\alpha 1}$ 與 $K_{\alpha 2}$ 波長。^[68]

	Abs Edge (Å)	$K_{\beta 1}$ (Å)	$K_{\beta 2}$ (Å)	$K_{\alpha 1}$ (Å)	$K_{\alpha 2}$ (Å)
Fe	1.738	1.7566	1.7442	1.93604	1.93998
Ni	1.474	1.5001	1.4886	1.65791	1.66175
Cu	1.38	1.39222	1.38109	1.54056	1.54439
Zr	0.688	0.70173	0.68993	0.78593	0.79015
Mo	0.6198	0.63229	0.62099	0.7093	0.71359



2.3.1.2 同步輻射 X 光繞射(Synchrotron X-Ray Diffraction)

為得更詳細之結構資訊，本研究藉國家同步輻射 BL01C2 光束線得高解析 X 光繞射圖譜，如圖 2-5 為 BL01C2 裝置圖，其具強度高、準直性佳、高同調性 (coherence)、波長連續等優點，提供快速且高解析度之高品質繞射資訊。與 Bruker D2 粉末 X 光繞射儀不同，其採穿透式裝置可避免擇優取向 (preferred orientation)，並藉能量 1.6 keV 與波長 0.77491 Å 之光源收集所需之繞射訊號，其繞射訊號呈粉末繞射環 (powder diffraction ring) 分布，並藉 GSAS-II 軟體轉換為 xye 檔，供後續結構精修之數據處理。^[69]



圖 2-5 國家同步輻射中心 BL01C2 光束線之儀器設備。

2.3.1.3 中子粉末繞射(Neutron Powder Diffraction)

中子亦為常見繞射光源之一，其具中性電荷、質量高、具磁偶矩、能量低等特性，故中子具與 X 光不同之優點，如散射長度 (scattering length) 與原子序無關、高散射角度可提供有效訊息、探測磁性結構、區分同位素等。^[70] 因中子繞射為直接與原子核產生作用，相比 X 光繞射與電子作用，中子繞射可得較精確之原子位

置，特別為輕元素之原子位置、配位、熱震盪特性等資訊。本研究使用澳洲核子科技組織(Australian Nuclear Science and Technology Organisation; ANSTO)提供之核反應爐(Open Pool Australian Lightwater reactor; OPAL)作為中子源，於 ECHIDNA 光束線藉熱中子進行高解析粉末中子繞射實驗，如圖 2-6 所示。本實驗藉鍺(germanium; Ge)作為單色器，並藉 La^{11}B_6 660b 國家標準暨技術研究院(National Institute of Standards and Technology; NIST)標準參考物質(standard reference material; SRM)斷定使用波長約為 1.622 \AA 之光源收集高解析度中子繞射圖譜。^[71]

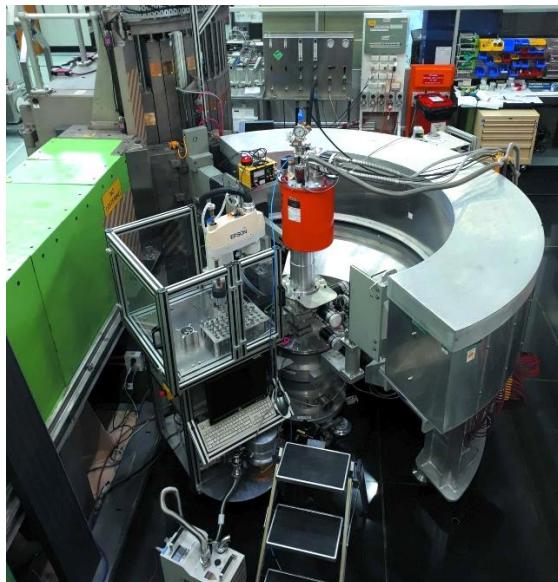


圖 2-6 澳洲核子科技組織之 ECHIDNA 光束線儀器設備。^[72]

2.3.1.4 結構精修(Structural Refinement)

為得知各原子於結構中精確位置與各配位占比，須由所獲得數據進行結構模型比對，故本研究藉中子繞射提供精確之原子位置與同步輻射 X 光繞射數據，藉結構精修共同擬合得精確之原子位置與占比。結構精修之方法眾多，如 Pawley、Le Bail、Rietveld 等，而因 Rietveld 精修方法對於晶體結構準確度較高且應用廣泛，



故本研究使用 Rietveld 精修法，並藉 Bruker 公司之 TOPAS 4.2 軟體、TOPAS 5 軟體與 jEdit 共同精修實驗數據，可於其分析結果中獲得晶體之晶胞參數、原子位置、鍵長等晶體結構信息。^[73]

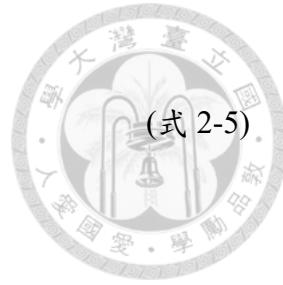
荷蘭科學家 Hugo M. Rietveld 於 1966 年揭示 Rietveld 精修法(Rietveld refinement)，其為全圖譜精算法，即藉全部之粉末繞射峰進行運算，並合理扣除其餘可能造成之影響，使其不易產生巨大誤差。^[74,75] Rietveld 精修法藉最小平方法使式 2-2 之 x 為最小，故須給予足夠參數進行疊代(iterative)，使結構模型與實驗數據偏差收斂至最小值。其中 Wi 為權值， $Wi = 1/Y_{i(obs)}$ ， $Y_{i(obs)}$ 為實驗中第 i 點所收集之強度， $Y_{i(calc)}$ 為第 i 點計算強度之點，其涵蓋點上所有鄰近 Bragg 之強度與背景值，並可表示為式 2-3。

$$x = \sum w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2 \quad (\text{式 2-2})$$

$$Y_{i(calc)} = \sum A @ \sum M_{hkl} LP |F_{hkl}|^2 \Phi_p(2\theta_l - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} + Y_{bkg} \quad (\text{式 2-3})$$

A 為比例參數(scale factor)， $@$ 為樣品之組成數目(phase number)， M_{hkl} 為 hkl 晶面之多樣性(multiplicity)， LP 為 Lorentz-polarization factor， F_{hkl} 為 hkl 晶面之結構因子， Φ 為波型函數， P_{hkl} 為擇優取向函數， Y_{bkg} 為背景值。然為闡明結構模型與實驗數據之差異，故引入殘差因子(residual factor)與擬合度(goodness of fit; GOF; χ^2)，如式 2-4 至 2-7。

$$R_p = \frac{\sum |Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)}|}{\sum Y_{i(obs)}} \times 100\% \quad (\text{式 2-4})$$



(式 2-5)

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (Y_{i(obs)} - Y_{i(calc)})^2}{\sum w_i (Y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \times 100\%$$

(式 2-6)

$$R_{exp} = \left[\frac{\sum n-p}{\sum w_i (Y_{i(obs)})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \times 100\%$$

(式 2-7)

式中 n 為數據點之數目， p 為變數點之數目，具良好結構精修之結果其 R_p 與 R_{wp} 小於 10，且 χ^2 接近 2 為最佳，表示獲得之晶體結構正確，亦表明繞射數據品質較佳。

2.3.1.5 X 光吸收光譜(X-Ray Absorption Spectroscopy; XAS)

X 光吸收光譜為一廣泛使用於鑑定物質局部環境與電子結構之技術。當 X 光光子能量等同於該元素內層電子之結合能(binding energy)，此內層電子即可受激發並躍遷至外層未佔滿態(unoccupied state)或連續態(continuum state)能階，而後較高能之電子緩解至內層空缺，可伴隨較低能之 X 光光子釋放或使外層電子游離以歐傑電子(Auger electron)釋出，如圖 2-7 所示。當材料吸收該特定結合能後，其吸收截面(absorption cross-section)急遽增加，此現象為 edge jump，並產生不連續之吸收邊緣(absorption edge)。又因不同殼層電子之能態不同，其吸收邊緣亦不相同，故以被激發電子之主量子數命名，即 K -edge 表示 $n = 1$ 之電子、 L -edge 表示 $n = 2$ 之電子、 M -edge 表示 $n = 3$ 之電子等，如圖 2-8。本研究觀察之 X 光吸收光譜能量為 Cr 與 Ni 之 $n = 1$ 內層電子躍遷 K -edge 吸收。

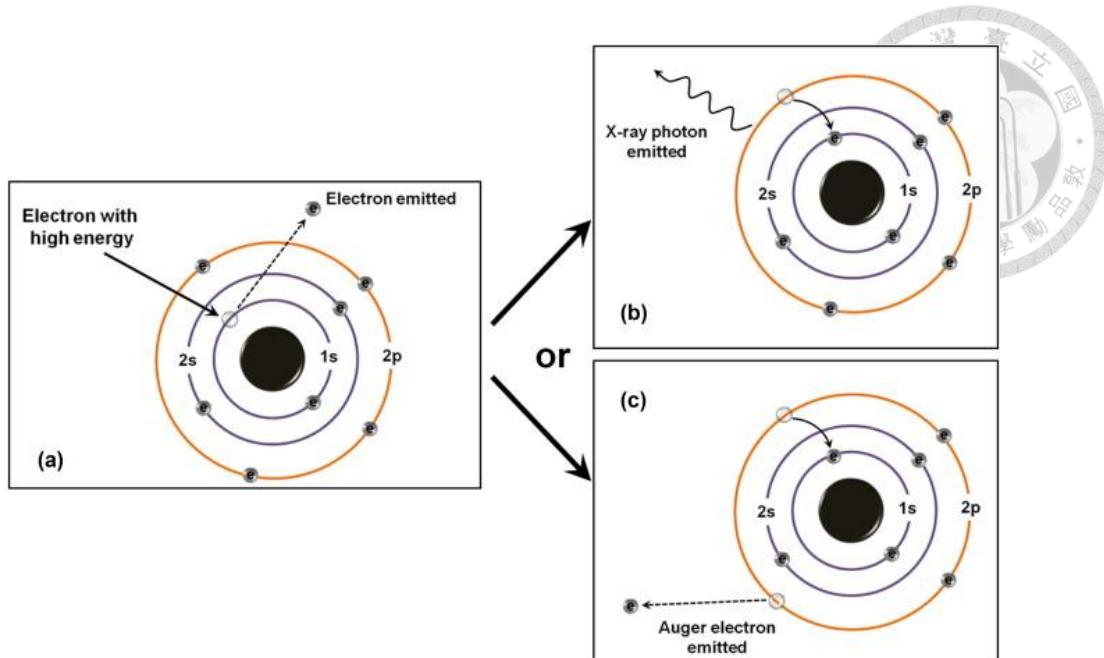


圖 2-7 電子受 X 光激發後伴隨之現象示意圖。[76]

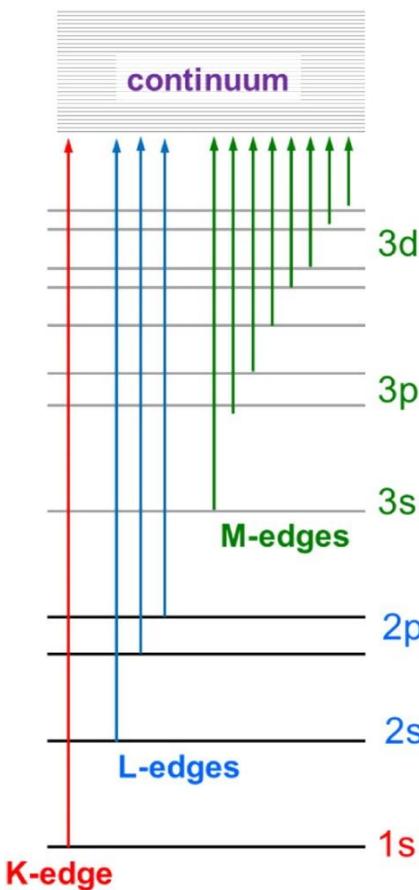


圖 2-8 不同價殼層之電子受激發之命名示意圖。[77]

X光吸收光譜又可分為兩部分，能量範圍為吸收邊緣之-20 eV 至+50 eV 屬 X光吸收近邊緣結構(X-ray absorption near-edge structure; XANES)，於能量範圍為吸收邊緣之+50 至+1000 eV 或更高能量則屬延伸 X光吸收細微結構(extended X-ray absorption fine structure; EXAFS)，如圖 2-9 所示。因 XANES 涉及電子之躍遷，其遵守選擇律，角量子數變化量為 $1(\Delta l = 1)$ ，故可測定吸收原子之電子組態，並藉觀察其 pre-edge、edge jump 與 white line (一般於高氧化態過度金屬之 L -edge 採用)，進而獲得平均氧化態、吸收原子之配位環境、電子結構等資訊。於 EXAFS 區域，因能量足以使內層電子躍遷至連續層並形成光電子，而光電子藉波之形式傳播至相鄰原子，則產生背向散射(back scattering)，射出之光電子與背向散射之光電子產生干涉現象，使吸收係數隨相差之改變而逐漸變化，呈振盪現象，又 EXAFS 於吸收原子周圍電子密度之徑向分布敏感，故可測定原子之區域結構(local structure)提供鍵長、配位數等資訊。^[78]

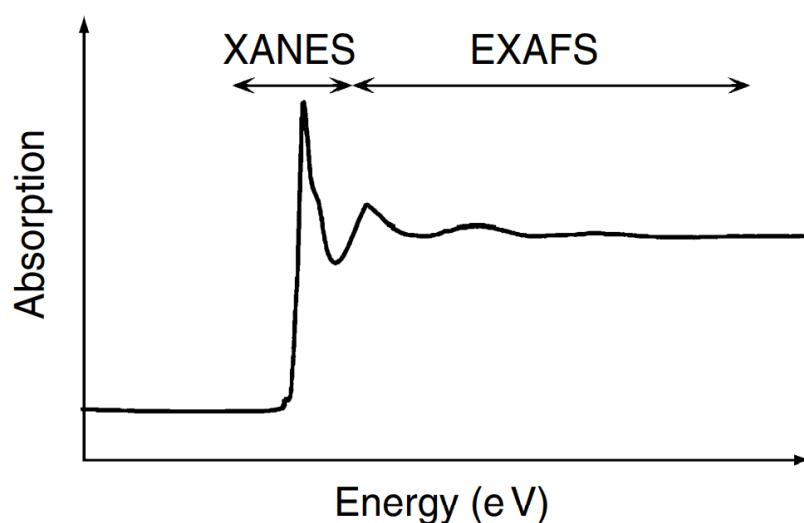


圖 2-9 X光吸收光譜可分為 XANES 與 EXAFS 示意圖。^[79]

因 X 光吸收光譜一般須搭配同步加速器輻射設施提供之可調 X 光束線進行，本研究於同步輻射中心 TPS BL44A1 光束線，以螢光吸收模式(fluorescence mode)量測 X 光吸收光譜，其設施與儀器架設如圖 2-10，並使用 ARTEMIS 與 ATHENA 兩軟體進行區域結構之擬合。^[80]

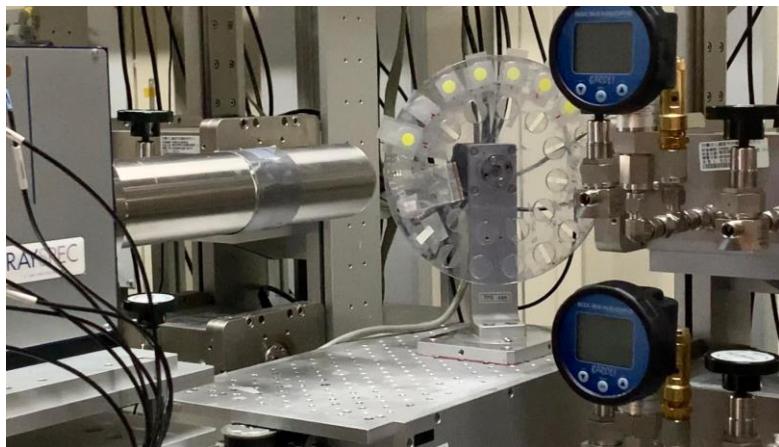


圖 2-10 國家同步輻射中心 TPS BL44A1 光束線之儀器設備。

2.3.1.6 拉曼光譜(Raman Spectroscopy)

拉曼光譜為鑑定分子振動模式之技術，並可觀察系統中旋轉與其他低頻之運動模式、分子結構、相位、結晶性質等資訊，故應用於化學檢測中亦稱為可辨識分子之結構指紋。^[81] 當光源照射至樣品，若其產生之散射光波長與原入射光波長相同，稱為瑞立散射(Rayleigh scattering)，此類型之彈性散射光無法提供分子結構任何訊息。然而，當散射光波長不同於原入射光源波長，則代表此光源光子與材料晶格聲子存在交互作用，使分子產生震動或轉動現象，此非彈性散射為拉曼散射，為拉曼光譜呈現之數據結果，如圖 2-11 所示。若激發光波長小於散射光波長，代表材料將入射光能量吸收，故稱此變化為斯托克斯-拉曼散射(Stokes Raman scattering)。反之，若材料因將能量轉移至光子而使激發光波長大於散射光波長，

則此變化稱為反斯托克斯-拉曼散射(anti-Stokes Raman scattering)。一般反斯托克斯-拉曼散射發生機率較小，可觀察訊號較弱，甚至無法量測，故一般討論拉曼光譜為斯托克斯-拉曼散射圖譜。^[82] 本研究使用之拉曼光譜儀為 Horiba Jobin Yvon 公司之 LabRAM ARAMIS 搭配共聚焦顯微鏡使用，其位於波蘭格但斯克大學合作之實驗室，如圖 2-12 所示，並藉 Horiba 公司提供之 LabSpec 5 軟體進行數據之分析與轉換。

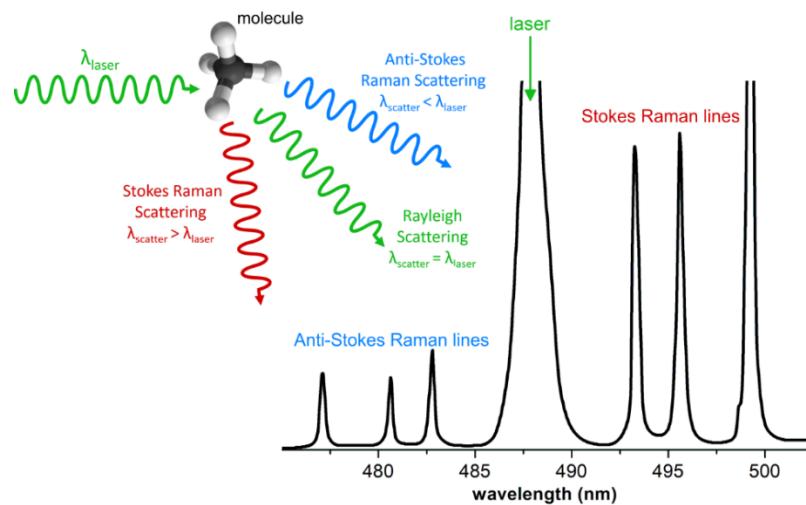


圖 2-11 拉曼光譜散射光之命名示意圖。^[83]



圖 2-12 LabRAM ARAMIS 拉曼光譜儀設備。



2.3.1.7 電子順磁共振光譜(Electron Paramagnetic Resonance; EPR)

電子順磁共振光譜亦稱為電子自旋共振(electron spin resonance; ESR)光譜，為一研究具不對稱電子材料之方法。^[84] 因電子具磁矩(magnetic moment)電子自旋量子數(electron spin quantum number) $s = \frac{1}{2}$ ，其磁性分量(magnetic components)為 $m_s = +\frac{1}{2}$ 或 $m_s = -\frac{1}{2}$ 。當存在外加磁場 B_0 ，電子將依塞曼效應(Zeeman effect)產生分裂之電子磁矩，如圖 2-13，各電子所獲能量如下：

$$E = m_s g_e \mu_B B_0 \quad (\text{式 2-8})$$

式中 g_e 為朗德 g 因子(Landé g-factor)，其中對於自由電子之朗德因子 $g_e = 2.0023$ ，而 μ_B 為波耳磁元(Bohr magneton)。故兩相異自旋量子數之電子隨磁場變化之分裂能為：

$$\Delta E = g_e \mu_B B_0 \quad (\text{式 2-9})$$

又此能量可藉光子之吸收測得，故可得以下關係式：

$$h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (\text{式 2-10})$$

實驗中一般為固定光子能量激發電子，隨不同磁場觀察吸收訊號之變化，並藉一次微分之數據作圖。而成對電子基於包立不相容原理(Pauli exclusion principle)，必為配對電子，亦即一為自旋向上之電子，一為自旋向下之電子，其磁性可相互抵消($m_s = 0$)，故分子中多數電子無法被觀測，僅少數未成對電子可被量測。本

研究使用之量測儀器為 Bruker 公司之 ELEXSYS-II E500 X-band Spectrometer，位於波蘭合作之實驗室，於 82–300 K 下選擇 9.46 GHz 與 0.62 mW 之微波功率量測，並藉一次微分作圖呈現。

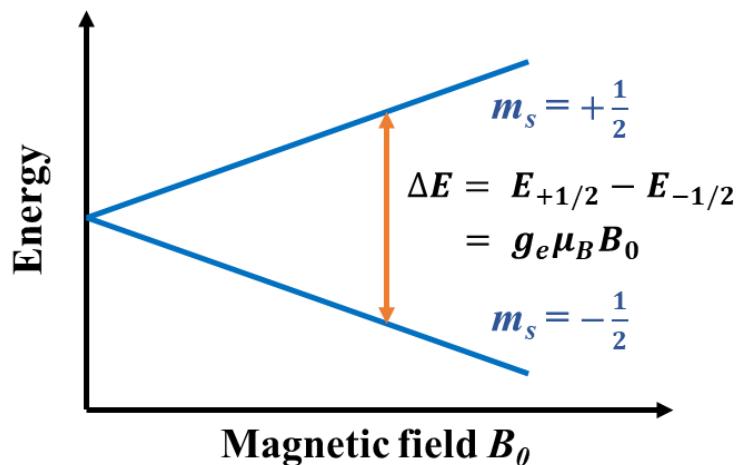


圖 2-13 電子於外加磁場產生之能量分裂示意圖。

2.3.2 螢光性質分析

為瞭解螢光粉之發光特性，本研究藉測量激發光譜、發射光譜、量子效率與時間解析螢光光譜得知其發光機制與發光表現，並藉變溫與變壓螢光光譜測量其對溫度與壓力之發光變化。

2.3.2.1 光激發光譜(Photoluminescence Spectroscopy; PL)

如前章螢光粉放光原理所述，當螢光粉發光材料被一特定波長之光照射，其光子能量可使電子躍遷至激發態。而電子緩解至基態之路徑有多種，涵蓋過程無放光之非輻射緩解與藉光子釋放能量之放光機制。本研究藉光激發光譜儀研究各螢光粉吸收與放射能量，使用 Edinburgh Instruments 公司型號為 FLS1000 之光激發光譜儀，亦可稱為螢光光譜儀，如圖 2-14 所示。其具於 230–1000 nm 波段發射

穩定光子之 450 W 氪燈光源(Xe lamp)，並搭配兩接收器 PMT-900 與 NIR-PMT，分別接收 185–900 nm 與 350–1700 nm 之光，故可測量位於可見光波段之激發光譜(excitation spectra)與位於近紅外光一區與二區之放射光譜(emission spectra)。

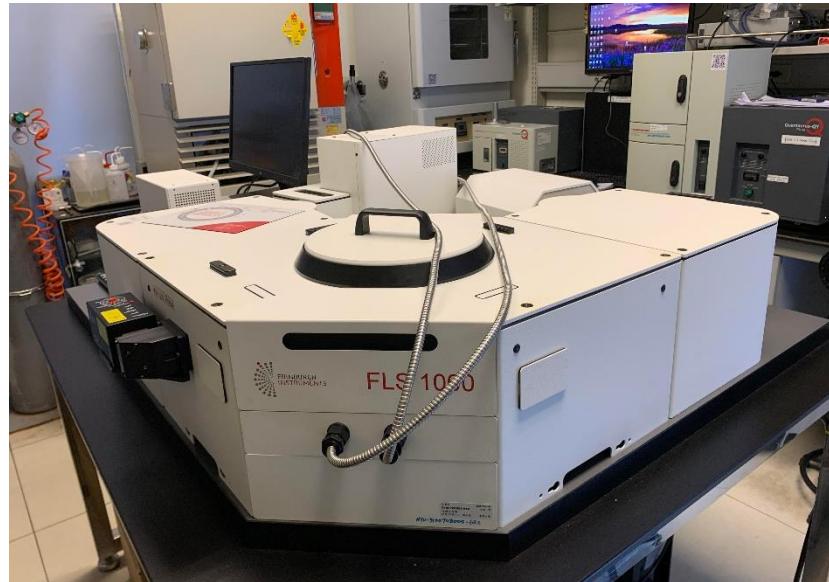


圖 2-14 Edinburgh Instruments 之 FLS1000 光激發光譜儀。

2.3.2.2 螢光量子效率(Photoluminescence Quantum Yield; PLQY)

量子效率為鑑定螢光粉發光表現之重要指標，可分為外部量子效率(external quantum efficiency; EQE)與內部量子效率(internal quantum efficiency; IQE)。外部量子效率與內部量子效率之關係式如式 2-11：

$$EQE = IQE \times AE \quad (\text{式 2-11})$$

其中 AE 為吸收效率(absorption efficiency; AE)。^[85] 而本研究專注於量測 IQE 以得光子轉換效率，其關係式如式 2-12：

$$IQE = \frac{\int L_S}{\int E_R - \int E_S} \times 100\%$$



(式 2-12)

其中 $\int L_S$ 為樣品之發射光譜積分強度，而 $\int E_R$ 與 $\int E_S$ 分別為空白實驗與樣品之激發光源積分強度，如圖 2-15。

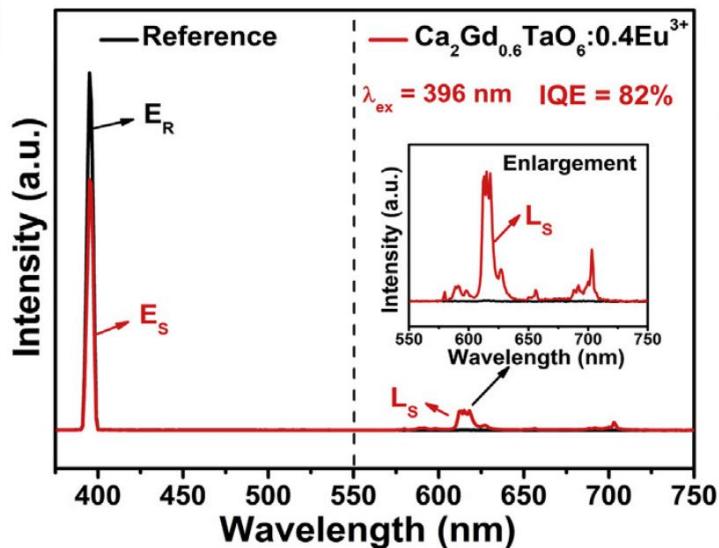


圖 2-15 L_S 、 E_R 與 E_S 示意圖。[86]

本研究使用之量子效率儀為 Hamamatsu 公司之 Quantaurus-QY Plus，如圖 2-16。其藉 150 W 之氈燈作為穩定光源，並使用兩種檢測器，分別接收 400–1100 nm 與 900–1650 nm 之樣品放射光，故可精準量測近紅外光一區與二區螢光粉之內部量子效率。



圖 2-16 Hamamatsu 之 Quantaurus-QY Plus 量子效率儀。

2.3.2.3 時間解析螢光光譜(Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy; TRPL)

時間解析光譜為一可界定不同放光中心之有利技術，其可得不同時間間隔所獲之放射光譜，並可觀測不同衰變週期(decay time)之電子緩解。本研究之時間解析螢光光譜儀使用 PG 401/SH 之光源參數振盪器(optical parametric generator; OPG)、EKSPLA 公司之 PL2251A 脍衝 Nd:YAG 雷射激發光源、Bruker Optics 公司之 2501S 三柵分光光譜儀(grating spectrometer)與 Hamamatsu 公司之 C4334-01 高速掃描攝影機(streak camera)進行分光，偵測器為 640(波長尺度)× 480(時間尺度)像素(pixel)之電荷耦合器件陣列(array)，其軟體基於光子演算法(photon counting algorithm)將偵測結果轉為時間與波長之二維條紋圖像(streak image)。^[87] 整組設備位於波蘭格但斯克大學合作之實驗室，如圖 2-17 所示。

高速掃描攝影機可檢測光強度隨時間之變化，並可應用於時間解析螢光光譜儀上，其原理為將入射光轉為同等強度之電子，並以高速改變偏轉板(deflection plates)之電壓，使前一光子與後一光子具空間上之位移差，於偵測器上產生條紋



狀訊號，可同時量測波長與時間解析衰變。因儀器解析度之需求，本研究選擇目標波長區間進行量測，並於積分區間計算得平均衰變時間(average decay time)，如式 2-13 所示。

$$\tau_{av} = \frac{\int t I(t) dt}{\int I dt} \quad (\text{式 2-13})$$

其中 τ_{av} 為衰變時間， t 為時間， $I(t)$ 為特定時間下之放光強度。^[88]



圖 2-17 時間解析螢光光譜量測設備。

2.3.2.4 變溫與變壓螢光光譜(Temperature-Dependent & Pressure-Dependent Photoluminescence Spectroscopy; TDPL)

如前述，溫度對材料易造成熱淬滅效應使放光強度下降，故本研究為瞭解近紅外光螢光粉之熱穩定性與相轉變溫度，藉變溫光激發光譜儀瞭解高溫與低溫環境對螢光粉放光之影響。本研究使用與波蘭格但斯克大學合作實驗室之變溫光譜儀，型號為 Andor 公司之 SR-750-D1 光譜儀，搭配型號為 DU420A-OE 之電荷耦

合器件(charge-coupled device; CCD)相機為偵測器，Kimmon Koha 公司之 He-Cd 雷射提供 442 nm 激發光源並使用型號為 THMSG600 溫度控制器與型號為 LNP95 之液態氮冷卻泵系統，精準控制 77 至 570 K 之溫度。而測得之數據可經由以下關係曲線擬合：

$$I(T) = \frac{I(T_0)}{1 + Ae^{-\frac{\Delta E}{kT}}} \quad (式 2-14)$$

其中 $I(T)$ 為所量測溫度之放光強度， $I(T_0)$ 為起始溫度之放光強度， A 為常數， ΔE 為活化能， k 為波茲曼常數(Boltzmann constant)， T 為量測溫度(K)。^[65] 如前章原理所述，若活化能愈大，其熱淬滅效應愈小，故如式 2-14 中隨溫度上升所得放光強度遞減量亦愈小。

不同螢光粉於不同壓力下將呈不同放光光譜，藉此可探討結構之穩定性，本研究以變壓光激發光譜儀瞭解高壓環境下對螢光粉放光特性之影響。本研究藉鑽石鈑(diamond anvil cell; DAC)製造高壓環境以量測變壓光譜，其具直徑為 0.5 mm 之鑽石鈑尖底(culet)，並於壓入 0.07 mm 之壓力腔墊圈(gasket)後，於中心鑽出直徑為 0.22 mm 之孔洞，再藉 $\text{KMgF}_3:0.5\%\text{Eu}^{2+}$ 螢光粉作壓力感應器與聚二甲基矽氧烷(polydimethylsiloxane)油作為壓力傳遞介質，如圖 2-18。



圖 2-18 對螢光粉施加壓力之鑽石鈑。

第三章 結果與討論



本章節將分為兩部分敘述，第一部分為描述藉陽離子取代調控結構亂度提升電子-聲子耦合效應以致光譜寬化之近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉，而第二部分描述藉鉻離子團簇之能量轉移提升近紅外光二區放光效能之 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉。

每部分研究將藉粉末 X 光繞射儀鑑定螢光粉之晶相與基礎結構分析，隨後利用同步輻射 X 光繞射圖譜與中子繞射圖譜搭配結構精修得配位環境之結構資訊。為瞭解基礎之放光特性，藉光激發光譜儀鑑定激發光譜與放射光譜，並經由能量計算觀察晶場於各濃度取代下之變化，再藉內部量子效率儀得螢光粉之放光表現。由變溫放射光譜與變溫衰變時間探討更深入之發光機制，並得螢光粉之熱特性表現。而由變壓光譜可得此結構之剛性，並可藉變壓衰變時間再次探討發光機制。最後將以封裝之 pc-LED 展示其作為紅外光源於 LED 工作環境下之真實輸出功率。

3.1 近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉

本節論文已發表至國際期刊 Chemistry of Materials，題目為 Broadening Phosphor-Converted Light-Emitting Diode Emission: Controlling Disorder，DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c03045。

根據文獻所述， Ga_2O_3 作為 Cr^{3+} 主結構時可使 Cr^{3+} 於 740 nm 位置放射出半高寬為 114 nm 且 IQE 為 93% 之高效能放射光譜。為使此光源更利於應用，藉摻雜陽離子半徑較小之 Al 與半徑較大之 In 以增加結構亂度使電子-聲子耦合效應提升，進而使放射譜增寬。故本研究藉 $(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_2\text{O}_3$ 之比例等莫耳比取代等同半徑之 Ga_2O_3 ，以化學式 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 之 $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ 與 0.9 作為配方調控，並依文獻於 1550°C 烧結 5 個小時。^[65]



3.1.1 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 融光粉之結構分析

本研究所使用之主體晶格為 Ga_2O_3 ，如圖 3-1 所示，屬單斜晶系(monoclinic system)結構，其晶格之 a 、 b 與 c 晶軸長度不相等，且 a 與 c 向量之夾角 β 非為 90° ，其餘任兩邊之夾角均為 90° 。此晶格之空間群為 $C2/m$ ，亦即此晶格中除八頂點存在晶格點，於 C 平行面之每面中央另具一晶格點，稱為 C 邊心晶格(side-centered unit cell)，而 $2/m$ 表示此晶格沿 b 軸存在二重旋轉軸，且於垂直此軸狀態下存在一反射面(mirror plane)。 Ga_2O_3 結構由兩種多面體組合而成，一為四配位環境之 $\text{Ga}1$ 四面體，一為六配位環境之 $\text{Ga}2$ 八面體，而此兩種多面體以 1:1 存在於晶格中，亦可於圖 3-1 見其構型。

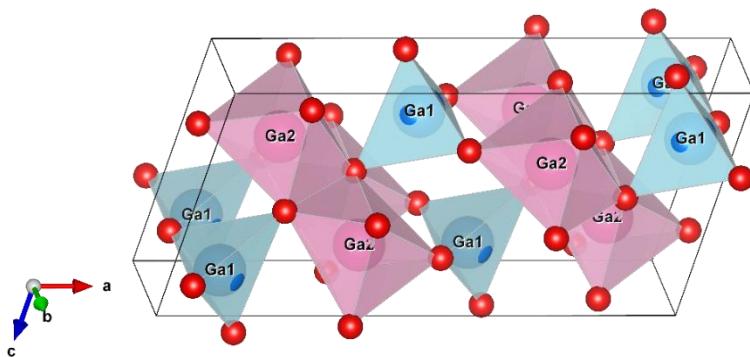


圖 3-1 以 VESTA 呈現之 Ga_2O_3 晶格示意圖。

為瞭解 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 融光粉之基本晶體資訊，故初步以 Brucker D2 X 光粉末繞射儀量測其粉末繞射圖譜，其結果如圖 3-2 所示。由 X 光繞射圖譜可知，整系列之樣品($x = 0\text{--}0.9$)皆保有前驅物 Ga_2O_3 之特徵峰，且僅樣品 $x = 0.9$ 出現如圖 3-2 以*字標記之雜相，故本研究針對樣品 $x = 0\text{--}0.8$ 做更進一步分析。於圖 3-2 右側之放大區間可初步鑑定隨取代之增加，訊號峰值無明顯位移，

亦為因欲維持晶格內之平均半徑藉($\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32}$)取代 Ga，故晶格無明顯之膨脹或收縮。

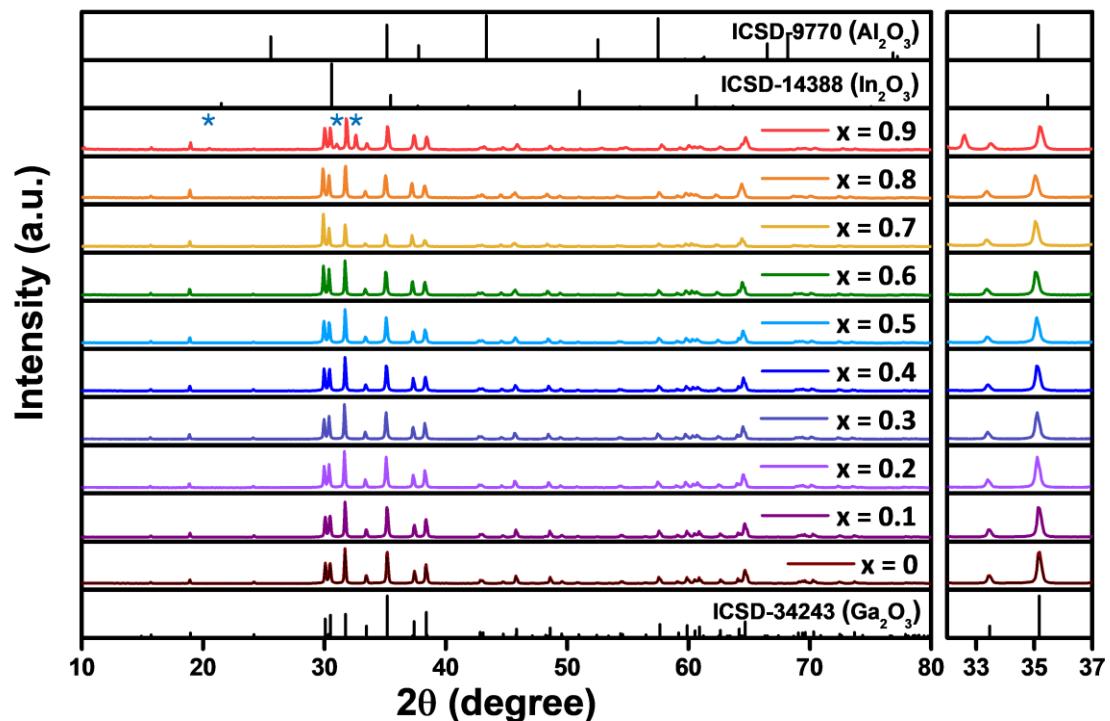
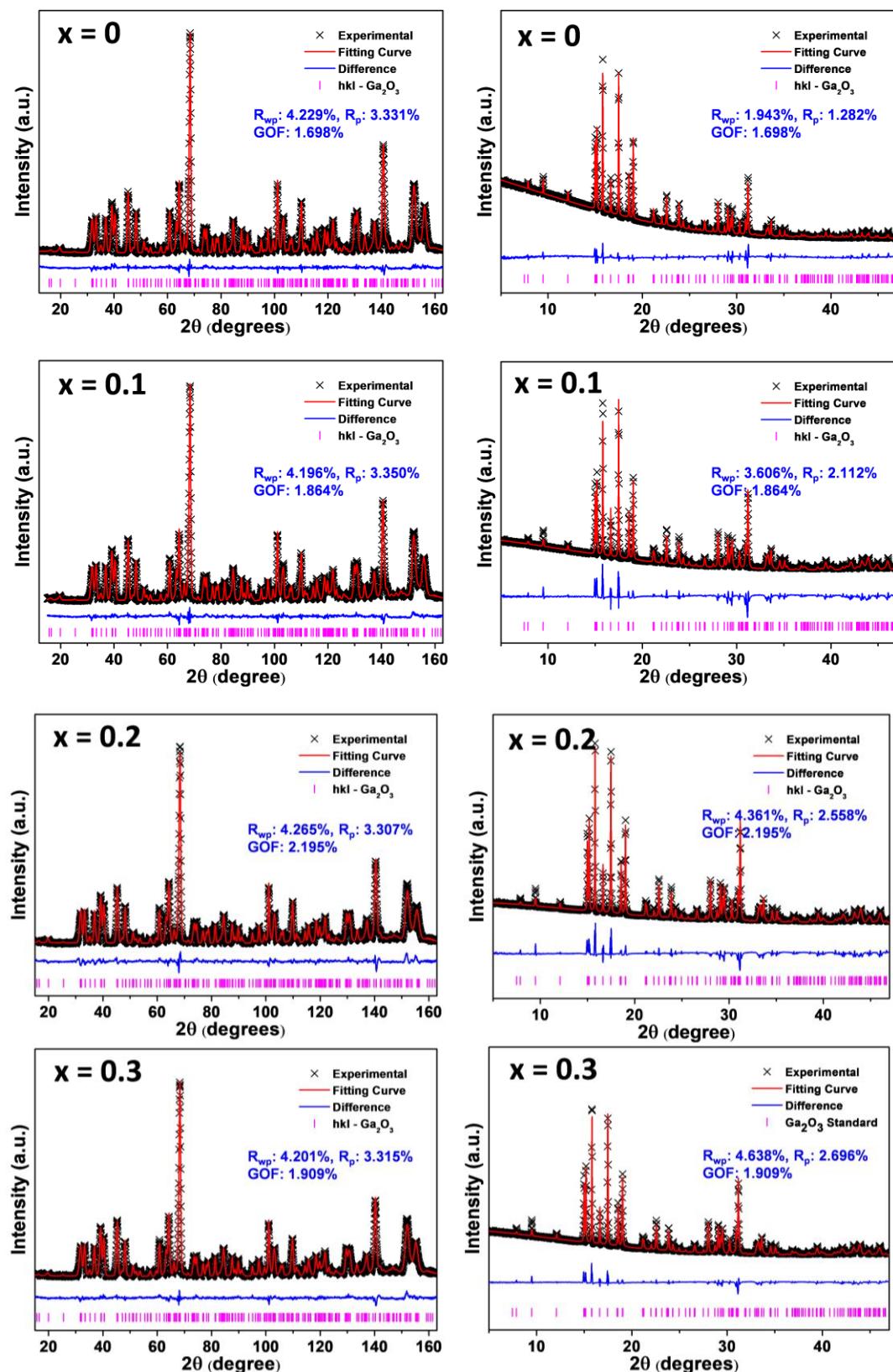
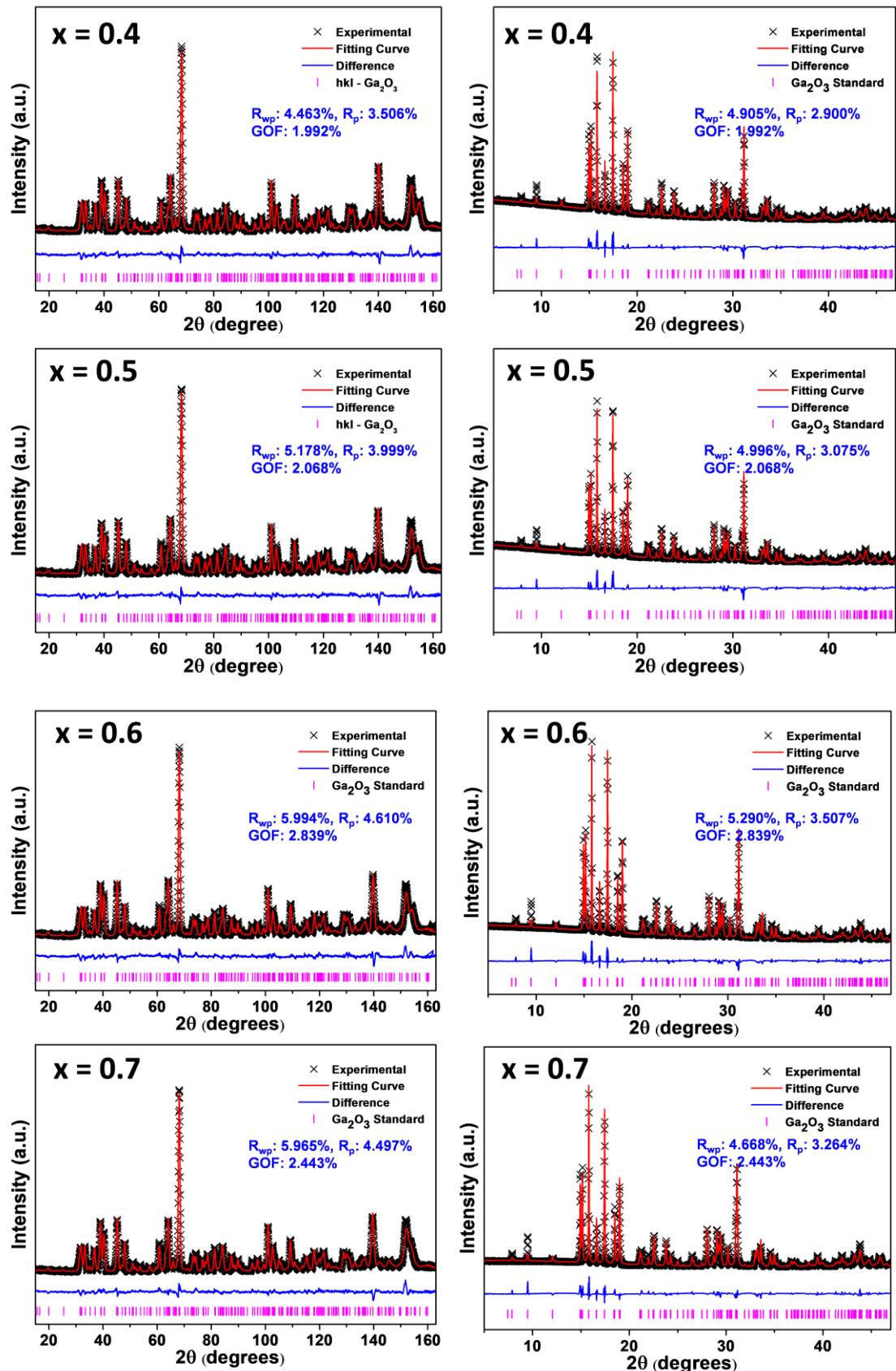


圖 3-2 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.9$ 初步量測之 X 光繞射比較圖。

為深入瞭解樣品詳細結構資訊，本研究藉國家同步輻射中心 TLS 01C2 光束線取得 X 光繞射圖譜，同時藉澳洲核子科技組織提供之中子源取得中子繞射圖譜，並藉 TOPAS 5 軟體進行結構精修，精修結果與擬合數值如圖 3-3 所示。其中黑色叉號為實驗量測值(experiment)；紅色實線為結構精修計算所得擬合曲線(fitting curve)；藍色實線為實驗量測值與結構精修結果之差異(difference)；洋紅垂直標號為標準品之峰線位置(standard)。詳細結構之精修結果與晶格常數如表 3-1 與表 3-2 所示，可見擬合度(GOF)與殘差因子(R_{wp} 與 R_p)為可接受範圍內，故擬合數值為可信賴之結果。





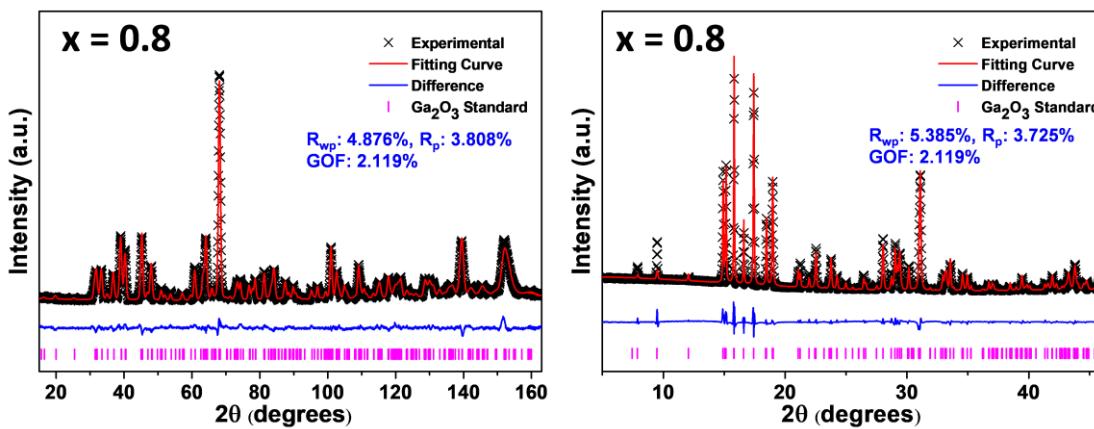


圖 3-3 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 之結構精修擬合圖。各組實驗之左圖為中子繞射之數據，右圖為 X 光繞射之數據。

表 3-1 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.5$ 之結構精修結果與晶格常數。

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
a (Å)	12.2395(2)	12.2453(2)	12.2503(3)	12.2587(3)	12.2660(3)	12.2689(4)
b (Å)	3.04280(4)	3.04415(5)	3.04482(7)	3.04668(6)	3.04779(7)	3.04783(8)
c (Å)	5.81229(8)	5.81215(9)	5.81018(14)	5.81029(13)	5.80877(14)	5.80468(16)
β (°)	103.8345(12)	103.8130(16)	103.796(2)	103.772(2)	103.746(2)	103.707(3)
V (Å ³)	210.184(5)	210.392(6)	210.468(9)	210.765(8)	210.936(9)	210.875(11)
R_{wp} (%) NPD	4.229	4.196	4.265	4.201	4.463	5.178
R_p (%) NPD	3.331	3.350	3.307	3.315	3.506	3.999
R_{wp} (%) XRD	1.943	3.606	4.361	4.638	4.905	4.996
R_p (%) XRD	1.282	2.112	2.558	2.696	2.900	3.075
GOF	1.698	1.864	2.195	1.909	1.992	2.068

表 3-2 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.6\text{--}0.8$ 之結構精修結果與晶格常數。

x	0.6	0.7	0.8
a (Å)	12.2760(4)	12.2848(4)	12.2968(4)
b (Å)	3.04935(8)	3.05145(8)	3.05388(8)
c (Å)	5.80328(17)	5.80204(18)	5.80181(17)
β (°)	103.677(2)	103.634(3)	103.586(2)
V (Å ³)	211.079(10)	211.369(11)	211.779(11)
R_{wp} (%) NPD	5.994	5.965	4.876
R_p (%) NPD	4.610	4.497	3.808
R_{wp} (%) XRD	5.290	4.668	5.385
R_p (%) XRD	3.507	3.264	3.725
GOF	2.839	2.443	2.119

詳細之擬合結果如原子座標(coordination)、佔有率(site occupancy; Occ)、熱振動參數(equivalent isotropic atomic displacement parameters; B_{eq})等參數依摻雜濃度詳述於表 3-3 至表 3-11，並於表中括號內之數值標示為誤差值。原子座標以 xyz 表示該原子於空間中平衡位置，而佔有率則描述各陽離子於發生取代後所偏好之配位環境。熱振動參數亦稱為原子位移參數，因原子於晶體中不停運動而非靜止，其於離開平衡位置時將對散射產生影響，故藉此參數表示原子於該位置之振動狀態，當其數值愈大，則表明其對散射因子之影響愈大。



表 3-3 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0			Ga_2O_3				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$	Atoms
Ga1	0.0915(5)	0	0.7951(12)	1	4i	3.5(2)	1
Ga2	0.3424(3)	0	0.6823(9)	1	4i	4.6(2)	1
O1	0.1600(20)	0	0.075(6)	1	4i	6.4(7)	4
O2	0.4913(12)	0	0.259(3)	1	4i	2.3(5)	4
O3	0.8235(11)	0	0.471(4)	1	4i	0.9(5)	4

表 3-4 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.1$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.1			$\text{Ga}_{1.90(4)}\text{Al}_{0.07(4)}\text{In}_{0.03(4)}\text{O}_3$				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	$B_{eq} (\text{\AA}^2)$	Atoms
Ga1	0.09064(9)	0	0.7937(3)	0.979(10)	4i	0.36(2)	3.92(4)
Al1	0.09064(9)	0	0.7937(3)	0.004(7)	4i	0.36(2)	0.02(3)
In1	0.09064(9)	0	0.7937(3)	0.017(7)	4i	0.36(2)	0.07(3)
Ga2	0.34140(10)	0	0.6852(3)	0.921(10)	4i	0.31(3)	3.68(4)
Al2	0.34140(10)	0	0.6852(3)	0.064(7)	4i	0.31(3)	0.26(3)
In2	0.34140(10)	0	0.6852(3)	0.015(7)	4i	0.31(3)	0.06(3)
O1	0.16431(14)	0	0.1087(3)	1	4i	0.451(14)	4
O2	0.49585(13)	0	0.2542(3)	1	4i	0.451(14)	4
O3	0.82685(13)	0	0.4346(3)	1	4i	0.451(14)	4



表 3-5 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.2$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.2			$\text{Ga}_{1.80(3)}\text{Al}_{0.14(3)}\text{In}_{0.07(3)}\text{O}_3$				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	Beq (Å ²)	Atoms
Ga1	0.09060(11)	0	0.7939(3)	0.936(6)	4i	0.48(2)	3.74(2)
Al1	0.09060(11)	0	0.7939(3)	0.034(4)	4i	0.48(2)	0.14(2)
In1	0.09060(11)	0	0.7939(3)	0.030(4)	4i	0.48(2)	0.12(2)
Ga2	0.34139(12)	0	0.6858(3)	0.864(6)	4i	0.60(3)	3.46(2)
Al2	0.34139(12)	0	0.6858(3)	0.102(4)	4i	0.60(3)	0.41(2)
In2	0.34139(12)	0	0.6858(3)	0.034(4)	4i	0.60(3)	0.14(2)
O1	0.16401(18)	0	0.1085(4)	1	4i	0.654(18)	4
O2	0.49534(16)	0	0.2542(4)	1	4i	0.654(18)	4
O3	0.82678(17)	0	0.4335(4)	1	4i	0.654(18)	4

表 3-6 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.3$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.3			$\text{Ga}_{1.70(4)}\text{Al}_{0.20(3)}\text{In}_{0.10(3)}\text{O}_3$				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	Beq (Å ²)	Atoms
Ga1	0.09089(11)	0	0.7941(3)	0.904(7)	4i	0.47(2)	3.62(3)
Al1	0.09089(11)	0	0.7941(3)	0.056(5)	4i	0.47(2)	0.22(2)
In1	0.09089(11)	0	0.7941(3)	0.039(5)	4i	0.47(2)	0.16(2)
Ga2	0.34140(12)	0	0.6857(3)	0.796(7)	4i	0.51(3)	3.18(3)
Al2	0.34140(12)	0	0.6857(3)	0.148(5)	4i	0.51(3)	0.59(2)
In2	0.34140(12)	0	0.6857(3)	0.057(5)	4i	0.51(3)	0.23(2)
O1	0.16408(16)	0	0.1081(4)	1	4i	0.655(17)	4
O2	0.49470(15)	0	0.2540(3)	1	4i	0.655(17)	4
O3	0.82671(15)	0	0.4337(4)	1	4i	0.655(17)	4



表 3-7 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.4$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.4			$\text{Ga}_{1.60(4)}\text{Al}_{0.27(3)}\text{In}_{0.13(3)}\text{O}_3$				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	Beq (Å ²)	Atoms
Ga1	0.09097(12)	0	0.7939(3)	0.872(7)	4i	0.47(3)	3.48(3)
Al1	0.09097(12)	0	0.7939(3)	0.107(5)	4i	0.47(3)	0.43(2)
In1	0.09097(12)	0	0.7939(3)	0.022(5)	4i	0.47(3)	0.09(2)
Ga2	0.34156(13)	0	0.6851(4)	0.728(7)	4i	0.68(3)	2.92(3)
Al2	0.34156(13)	0	0.6851(4)	0.165(5)	4i	0.68(3)	0.66(2)
In2	0.34156(13)	0	0.6851(4)	0.106(5)	4i	0.68(3)	0.42(2)
O1	0.16428(18)	0	0.1079(4)	1	4i	0.774(19)	4
O2	0.49403(16)	0	0.2534(4)	1	4i	0.774(19)	4
O3	0.82700(17)	0	0.4325(4)	1	4i	0.774(19)	4

表 3-8 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.5$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.5			$\text{Ga}_{1.50(6)}\text{Al}_{0.34(4)}\text{In}_{0.16(4)}\text{O}_3$				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	Beq (Å ²)	Atoms
Ga1	0.09083(12)	0	0.7933(4)	0.845(6)	4i	0.56(2)	3.38(4)
Al1	0.09083(12)	0	0.7933(4)	0.145(4)	4i	0.56(2)	0.58(3)
In1	0.09083(12)	0	0.7933(4)	0.010(4)	4i	0.56(2)	0.04(3)
Ga2	0.34241(13)	0	0.6855(4)	0.655(6)	4i	0.64(3)	2.62(4)
Al2	0.34241(13)	0	0.6855(4)	0.195(4)	4i	0.64(3)	0.78(3)
In2	0.34241(13)	0	0.6855(4)	0.150(4)	4i	0.64(3)	0.60(3)
O1	0.16312(19)	0	0.1065(5)	1	4i	0.79(2)	4
O2	0.49397(17)	0	0.2535(4)	1	4i	0.79(2)	4
O3	0.82756(18)	0	0.4333(5)	1	4i	0.79(2)	4



表 3-9 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.6$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.6			$\text{Ga}_{1.40(4)}\text{Al}_{0.41(3)}\text{In}_{0.19(3)}\text{O}_3$				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	B_{eq} (Å ²)	Atoms
Ga1	0.09078(14)	0	0.7939(4)	0.807(8)	4i	0.97(4)	3.22(3)
Al1	0.09078(14)	0	0.7939(4)	0.182(6)	4i	0.97(4)	0.73(2)
In1	0.09078(14)	0	0.7939(4)	0.012(5)	4i	0.97(4)	0.05(2)
Ga2	0.34285(14)	0	0.6865(4)	0.593(8)	4i	1.33(5)	2.38(3)
Al2	0.34285(14)	0	0.6865(4)	0.226(6)	4i	1.33(5)	0.90(2)
In2	0.34285(14)	0	0.6865(4)	0.180(5)	4i	1.33(5)	0.72(2)
O1	0.1628(3)	0	0.1074(6)	1	4i	1.21(3)	4
O2	0.4934(2)	0	0.2534(5)	1	4i	1.21(3)	4
O3	0.8271(2)	0	0.4326(6)	1	4i	1.21(3)	4

表 3-10 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.7$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.7			$\text{Ga}_{1.30(3)}\text{Al}_{0.48(1)}\text{In}_{0.22(1)}\text{O}_3$				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	B_{eq} (Å ²)	Atoms
Ga1	0.09058(13)	0	0.7937(4)	0.767(4)	4i	0.51(3)	3.07(2)
Al1	0.09058(13)	0	0.7937(4)	0.217(3)	4i	0.51(3)	0.87(1)
In1	0.09058(13)	0	0.7937(4)	0.016(3)	4i	0.51(3)	0.06(1)
Ga2	0.34334(13)	0	0.6880(4)	0.533(4)	4i	0.66(4)	2.13(2)
Al2	0.34334(13)	0	0.6880(4)	0.259(3)	4i	0.66(4)	1.04(1)
In2	0.34334(13)	0	0.6880(4)	0.208(3)	4i	0.66(4)	0.83(1)
O1	0.1629(2)	0	0.1056(5)	1	4i	0.79(3)	4
O2	0.4923(2)	0	0.2523(4)	1	4i	0.79(3)	4
O3	0.8274(2)	0	0.4322(6)	1	4i	0.79(3)	4

表 3-11 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.8$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.8			$\text{Ga}_{1.20(3)}\text{Al}_{0.54(1)}\text{In}_{0.26(1)}\text{O}_3$				
Site	x	y	z	Occ.	Multiplicity & Wyckoff	Beq (Å ²)	Atoms
Ga1	0.09065(13)	0	0.7920(4)	0.716(4)	4i	0.71(3)	2.87(2)
Al1	0.09065(13)	0	0.7920(4)	0.273(3)	4i	0.71(3)	1.09(1)
In1	0.09065(13)	0	0.7920(4)	0.010(3)	4i	0.71(3)	0.04(1)
Ga2	0.34328(13)	0	0.6877(4)	0.484(4)	4i	1.06(4)	1.93(2)
Al2	0.34328(13)	0	0.6877(4)	0.271(3)	4i	1.06(4)	1.08(1)
In2	0.34328(13)	0	0.6877(4)	0.246(3)	4i	1.06(4)	0.98(1)
O1	0.16210(20)	0	0.1056(5)	1	4i	1.17(3)	4
O2	0.49162(19)	0	0.2524(4)	1	4i	1.17(3)	4
O3	0.82750(20)	0	0.4315(5)	1	4i	1.17(3)	4

晶格常數之數據如前表所示，並於整理後得其趨勢變化如圖 3-4。隨取代 x 之增加，晶格於 a 與 b 方向增長而向量 c 微幅下降，此結果促使總體積(V)微幅上升($< 1\%$)，然此體積變化相對於其他系統之變化過於微小，故可表明本研究成功於維持平均晶格大小下增加晶格內之亂度。

為瞭解各元素於摻雜後取代之位置，以結構擬合得其佔比如前表所示，並於整理後得其趨勢變化圖如圖 3-5，左圖為以各元素摻雜莫耳比例計算其佔比量，而右圖為以總摻雜量觀察各元素於各配位環境之偏好。於圖 3-5 中，黑色實線為 Al^{3+} 取代於四配位 Ga1 之比例，紅色實線為 In^{3+} 取代於四配位 Ga1 之比例，藍色實線為 Al^{3+} 取代於六配位 Ga2 之比例，而洋紅色實線為 In^{3+} 取代於六配位 Ga2 之比例。四配位環境與六配位環境之 Al^{3+} 分別具離子半徑 0.39 Å 與 0.535 Å，而四配位環境與六配位環境之 In^{3+} 分別具離子半徑 0.62 Å 與 0.8 Å，且四配位環境與六配位環境之 Ga^{3+} 分別具離子半徑 0.47 Å 與 0.62 Å。^[64] 圖 3-5 左側可見 In^{3+} 於 $x > 0.3$

時，其開始對環境有選擇性，較大之 In^{3+} 明顯開始偏好佔於較大之六配位 $Ga2$ 位
置。而原本傾向於佔據較大環境之 Al^{3+} 因受到 In^{3+} 之偏好影響，於 3-5 右圖可見其
選擇性隨取代之濃度增高而降低，故可得兩元素對於環境選擇偏好之收斂與發散，
並於取代終點 ($x = 0.8$) 可得 In^{3+} 幾乎全數取代於六配位 $Ga2$ 環境，而 Al^{3+} 於四配位
 $Ga1$ 與六配位 $Ga2$ 環境各半。其中值得一提之事為可於圖 3-5 左側觀察 Al^{3+} 於 $Ga1$
 In^{3+} 於 $Ga2$ 環境之莫耳比例始終相同，此可造成其於晶格 a 方向以 $(Al^{3+}$
 $In^{3+})$ 取代四配位與六配位之 $(Ga^{3+}-Ga^{3+})$ ，其配對離子半徑分別為 1.19 \AA 與 1.09 \AA ，
故可造成前述晶格 a 方向較明顯之增長。

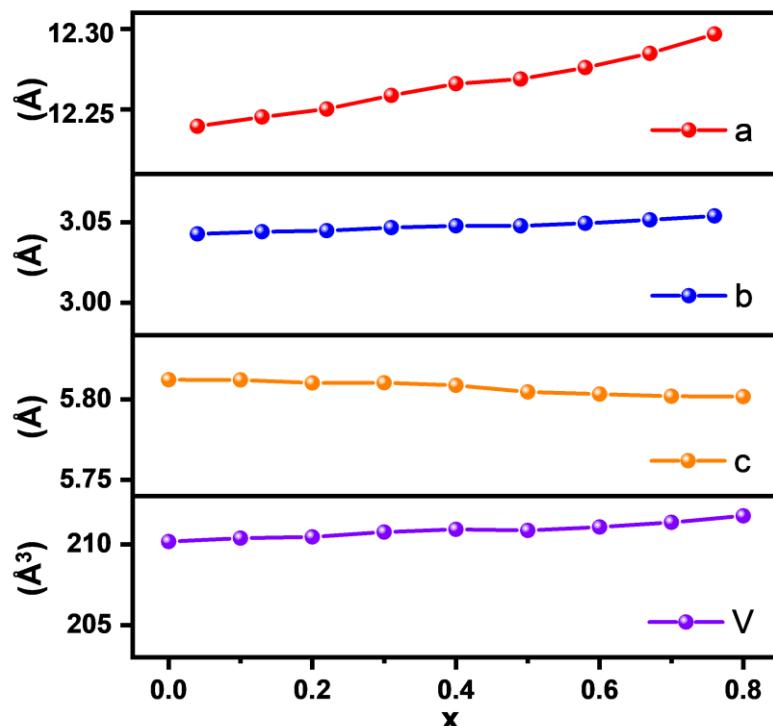


圖 3-4 $Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:0.02Cr^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之晶格參數比較圖。

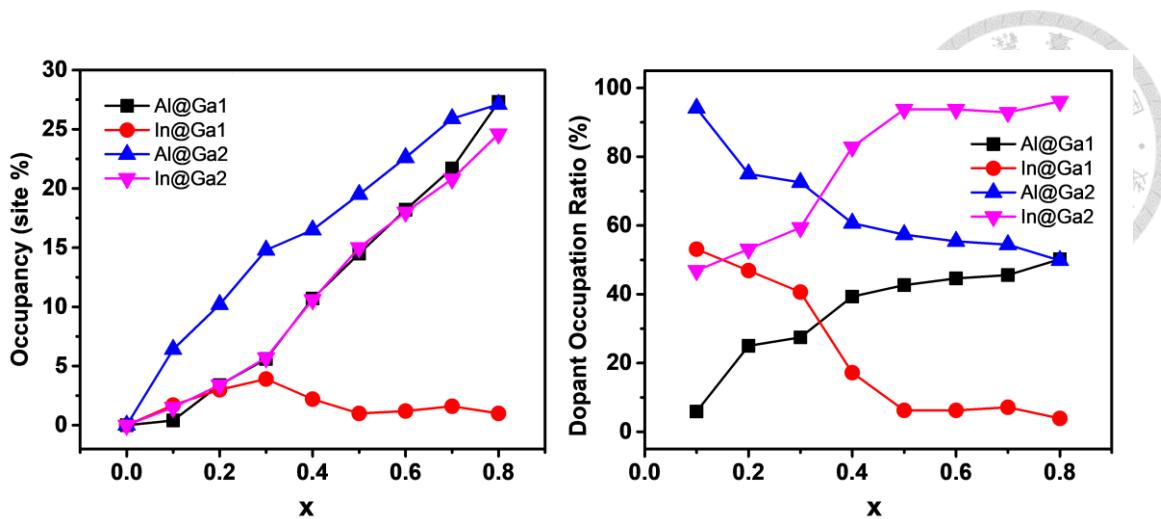


圖 3-5 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 各元素於 Ga1 與 Ga2 之佔比圖。左圖以莫耳比例為尺度，右圖以各元素百分比做計算。

為證實此結構之內部混亂，經拉曼光譜儀量測可得如圖 3-6 之室溫拉曼圖譜。此結構具 30 種振動模式，其中 15 種為拉曼圖譜可偵測之振動，而於 $100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 能量區間可測得 11 種，最顯著之能量峰位於 200 cm^{-1} 之 $A_g^{(3)}$ 振動能態。^[89] 隨取代之增加，可觀察所有能量波峰譜型隨之變寬，直至取代終點($x = 0.8$)僅兩波峰顯著，此表示結構中之不對稱性增加，亦可證實成功增加結構內部亂度。

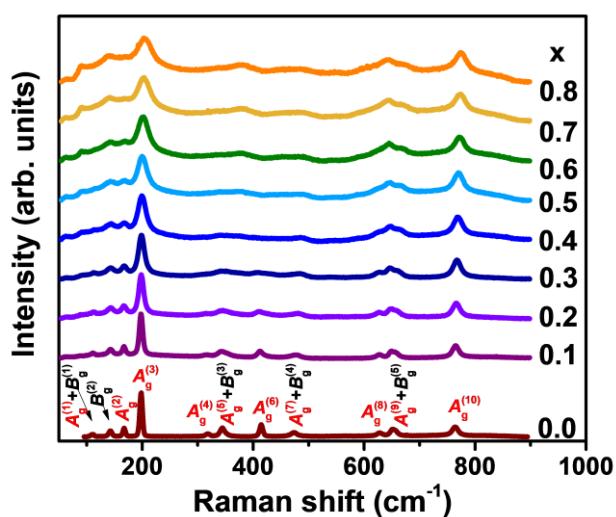


圖 3-6 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 之拉曼圖譜。



為瞭解鉻於此結構之氧化態與配位環境，以 X 光吸收光譜鑑定其特性，並分為兩部分分析：XANES 與 EXAFS。圖 3-7 為量測鉻之 XANES 圖譜，圖中以氧化鉻 Cr_2O_3 標準品與樣品 $x = 0\text{--}0.8$ 比對，可得知系統中之鉻與 Cr_2O_3 均無 pre-edge，且皆具與 Cr_2O_3 相同之 edge-jump，表示所有樣品皆具與 Cr_2O_3 相同之氧化數與環境，故此系統之 Cr^{3+} 位於六配位環境。

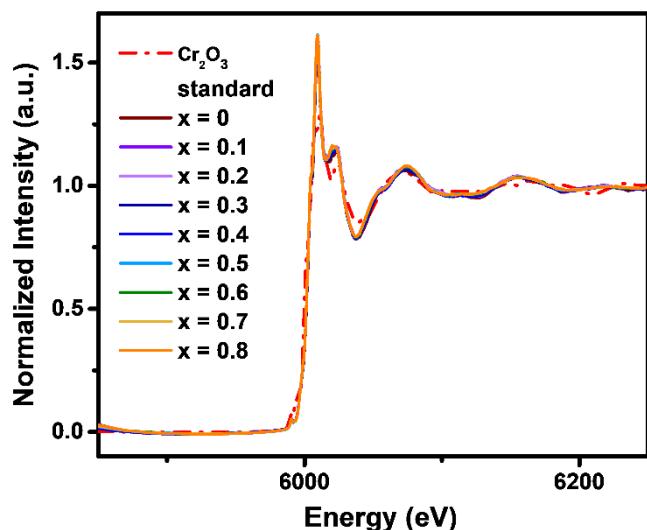


圖 3-7 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 之 XANES 圖譜。

為瞭解 Cr^{3+} 之區域結構， Cr^{3+} XAS 於 k -range $3.572\text{--}11.666\text{ \AA}^{-1}$ 範圍之 k^3 -weighted EXAFS 圖譜如圖 3-8 所示。於鍵長約 1.7 \AA 位置之訊號峰可視為 O^{2-} 配位層之背向散射訊號，而鍵長約 3 \AA 位置之訊號峰可視為第二配位環境(陽離子)之背向散射訊號，其中於摻雜樣品中($x = 0.1\text{--}0.8$)可視為由 Al^{3+} 、 In^{3+} 與 Ga^{3+} 貢獻之背向散射訊號。於圖 3-9 可見以六配位環境之 Cr^{3+} 為中心所建構之第一與第二配位層，可得此環境由七個四配位環境 $\text{Ga}1$ 與四個六配位環境 $\text{Ga}2$ 構成，又依前述結構擬合之各環境元素佔比結果計算，可得該金屬配位層之重量變化，如表 3-12 所示，由表中得知隨取代量增加，加權之金屬重量遞減，此可造成背向散射訊號降

低，又於結構內增加各類元素使背向散射之破壞性干涉機率增加，亦造成測得之訊號降低，故如圖 3-8 所見第二配位層訊號顯著降低。

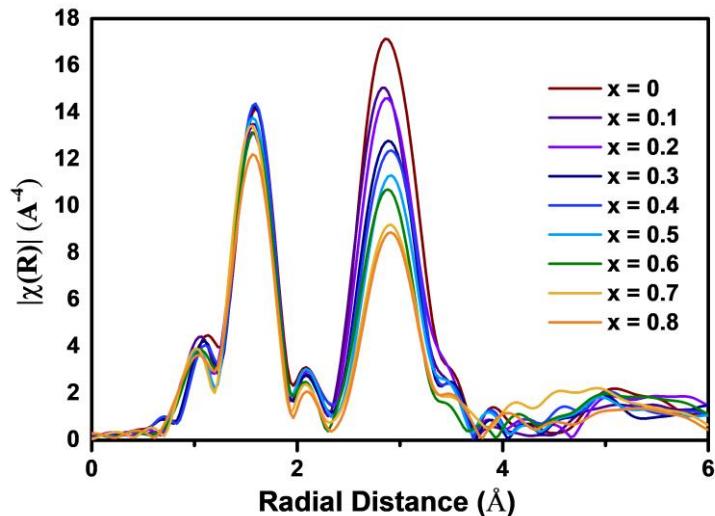


圖 3-8 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 之 k^3 -weighted EXAFS 圖譜。

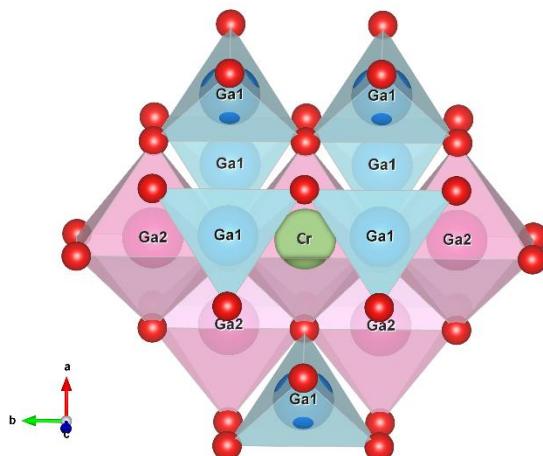


圖 3-9 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 以 Cr^{3+} 為中心於 VESTA 呈現之晶格。



表 3-12 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 之第二金屬配位層加權重量。表中為藉前述結構精修之各元素於各配位環境佔比結果，以七個 Ga1 與四個 Ga2 計算加權金屬重量。

x	Ga1	Al1	In1	Ga2	Al2	In2	Weight
0	1.000	0	0	1.000	0	0	69.72
0.1	0.979 (10)	0.004 (7)	0.017 (7)	0.921 (10)	0.064 (7)	0.015 (7)	69.35 (79)
0.2	0.936 (6)	0.034 (4)	0.030 (4)	0.864 (6)	0.102 (4)	0.034 (4)	68.63 (46)
0.3	0.905 (7)	0.056 (5)	0.039 (5)	0.795 (7)	0.148 (5)	0.057 (5)	67.95 (56)
0.4	0.871 (7)	0.107 (5)	0.022 (5)	0.729 (7)	0.165 (5)	0.106 (5)	66.62 (56)
0.5	0.845 (6)	0.145 (4)	0.010 (4)	0.655 (6)	0.195 (4)	0.150 (4)	65.50 (46)
0.6	0.806 (8)	0.182 (6)	0.012 (5)	0.594 (8)	0.226 (6)	0.180 (5)	64.56 (60)
0.7	0.767 (4)	0.217 (3)	0.016 (3)	0.533 (4)	0.259 (3)	0.208 (3)	63.67 (33)
0.8	0.717 (4)	0.273 (3)	0.010 (3)	0.483 (4)	0.271 (3)	0.246 (3)	62.41 (33)

而藉電子順磁共振光譜可得鉻之微結構變化，如圖 3-10，結果大致分為兩群體，一為低濃度摻雜樣品($x = 0\text{--}0.3$)，二為高濃度摻雜樣品($x = 0.4\text{--}0.8$)。此兩群體之電子順磁共振光譜最大差異為於高濃度摻雜樣品中可得較寬之訊號譜，且其訊號極值位移至較強磁場，再次證實 Cr^{3+} 於較混亂之環境，且 $x = 0.3$ 此分界可視為前述各元素取代位置偏好之結果。

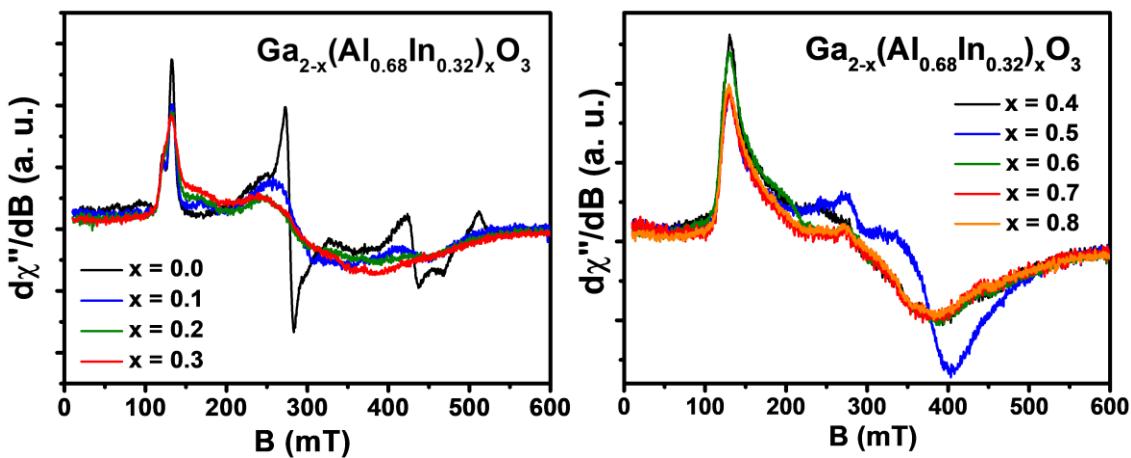


圖 3-10 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 之電子順磁共振光譜。

此數據經式 3-1 自旋哈密頓函數(Spin Hamiltonian; SH)計算後可得圖 3-11 擬合結果，並參考 $g_{eff} = 2.0023$ 自由電子之影響。



$$H = \mu_B B \cdot g \cdot S + D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E(S_x^2 + S_y^2) \quad (\text{式 3-1})$$

其中 μ_B 為波爾磁子(Bohr magneton)， B 為外加磁場， g 為朗德因子， S 為電子之自旋並涵蓋對角元素 S_x 、 S_y 與 S_z ，而 D 與 E 分別為八面體之軸向與菱形扭曲參數。而波爾磁子又以式 3-2 表示：

$$\mu_B B = e \cdot h / 2m_e \quad (\text{式 3-2})$$

式 3-2 中之 m_e 、 h 與 e 分別為電子質量、普朗克常數(Planck's constant)與電荷。而於式 3-1 中計算之 g 值涵蓋對角元素 g_x 、 g_y 與 g_z ，並可得其 $g_x = g_y = 1.96$ 與 $g_z = 2.01$ ，為軸向對稱之特徵，且 D 值之增加(0.32 cm^{-1} 至 0.38 cm^{-1})可表示結構沿軸向之扭曲程度提升，吻合結構精修所得沿 a 軸之膨脹。

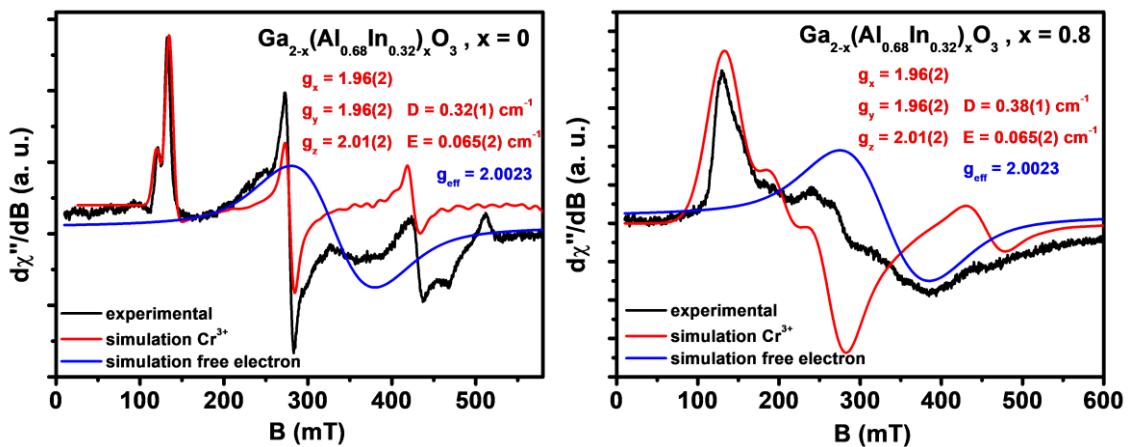


圖 3-11 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0$ 與 0.8 之電子順磁共振擬合圖譜。



3.1.2 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之螢光性質

為瞭解 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之螢光性質，首先於室溫量測其激發光譜如圖 3-12。由圖可知激發光譜為兩組寬帶激發峰組成，其峰值約位於 440 nm 與 620 nm，分別為 Cr^{3+} 於六配位環境下自基態 4A_2 至激發態 4T_1 與 4T_2 之電子自旋允許躍遷。而圖 3-13 為 450 nm 藍光激發下之放射光譜，其可涵蓋 650–1000 nm 之近紅外線範圍，並可同時觀察能量較高之電子自旋禁止躍遷 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 線放射峰與能量較低之電子自旋允許躍遷 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 寬譜放射帶。

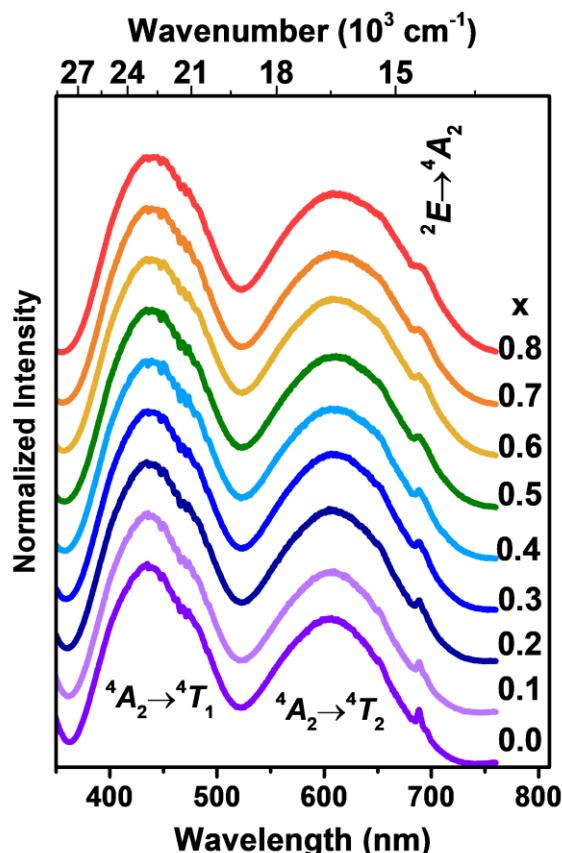


圖 3-12 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 之激發光譜。

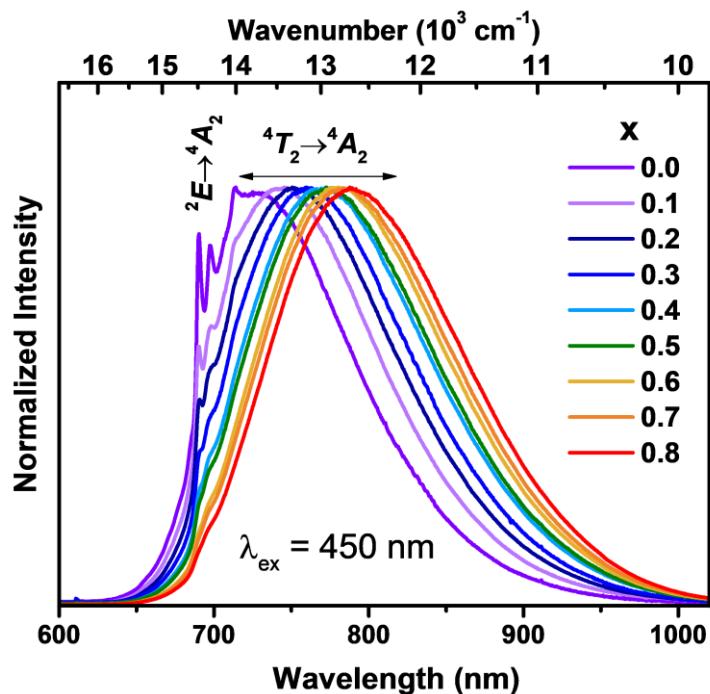


圖 3-13 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 之發射光譜。

隨 $(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})^{3+}$ 取代 Ga^{3+} 之比例增加，寬譜放射帶隨之紅移。 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 寬譜放射帶之波峰自 722 nm 紅移至 784 nm，產生 62 nm 之紅移現象。紅移現象亦可於激發光譜觀測，然紅移幅度較不顯著，應為電子-聲子耦合效應導致。R-line (ruby line)線光譜之放射強度隨取代之增加而遞減，且該放射峰於 $x > 0.3$ 後消失。各吸收與放射能量之峰值如圖 3-14 左圖所示，分別為 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 之躍遷(黑色圓點)、 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 之躍遷(綠色圓點)、 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 之躍遷(粉色圓點)與 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 之躍遷(橘色圓點)。

因半徑較大之 In^{3+} 取代 Ga^{3+} ，應得遞減之晶場強度，故晶場參數 Dq 、拉卡參數 B 與 C 隨 x 遞增而變化，如 3-14 右圖所示，其描述 Cr^{3+} 3d 電子之相互作用，計算方式如下：

$$10 Dq = E(^4A_2 \rightarrow ^4T_2) \quad (\text{式 3-3})$$



$$B = Dq \frac{\left[\frac{\Delta E}{Dq} \right]^2 - 10 \frac{\Delta E}{Dq}}{15 \left(\frac{\Delta E}{Dq} - 8 \right)}$$

$$C = \frac{B}{3.05} \left\{ \frac{E(^2E)}{B} - 7.9 + 1.8 \frac{B}{Dq} \right\} \quad (式 3-5)$$

其中 $E(^4A_2 \rightarrow ^4T_2)$ 為 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 跃遷之能量， ΔE 為 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 跃遷與 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 跃遷之能量差。隨取代之增加拉卡參數 B 與 C 呈相反之趨勢，故計算電子雲擴散因子 (nephelauxetic parameter) β_1 以表示 B 與 C 共同造成 2E 能態之影響，亦可作為衡量 Cr^{3+} 配位鍵共價性之標準。^[90] 而電子雲擴散因子 β_1 之計算如下：

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0} \right)^2 + \left(\frac{C}{C_0} \right)^2} \quad (式 3-6)$$

其中對於自由 Cr^{3+} 離子，其拉卡參數數值分別為 $B_0 = 918 \text{ cm}^{-1}$ 與 $C_0 = 3850 \text{ cm}^{-1}$ 。

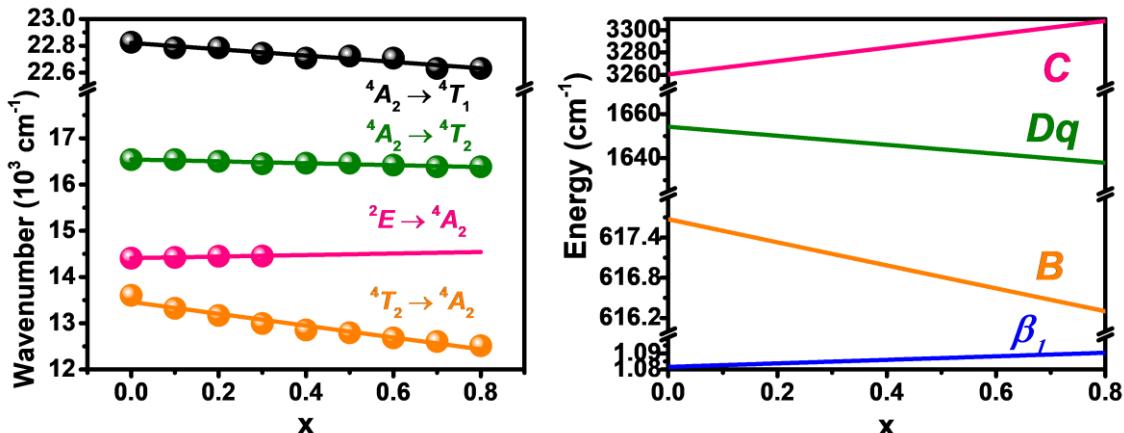


圖 3-14 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0-0.8$ 各能量與參數之計算。



然系統內摻雜半徑較小之 Al^{3+} ，此計算結果為 Cr^{3+} 之混合環境之平均結果。

考量此系統具相異大小之元素摻雜，藉 σ (disorder parameter) 量化系統之混亂程度。

^[91] σ 為系統內各元素之半徑標準差，並藉標準差公式計算，如式 3-7。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{\mu})^2} \quad (\text{式 3-7})$$

其中 N 為總原子個數， x_i 為特定 i 元素之離子半徑，而 $\bar{\mu}$ 為該系統之平均半徑。計算之數值可得表 3-13 與表 3-14，分別記錄各元素與各環境所貢獻之亂度百分比。

表 3-13 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 亂度 σ 值，並以各元素紀錄其亂度貢獻。

x	$\sigma^2(\text{Al})$	$\sigma^2(\text{In})$	$\sigma^2(\text{total})$	σ	$\sigma^2(\text{Al},\%)$	$\sigma^2(\text{In},\%)$
0	-	-	0	0	-	-
0.1	0.000488	0.000869	0.001357	0.036831	35.97%	64.03%
0.2	0.000955	0.001777	0.002731	0.05226	34.95%	65.05%
0.3	0.001428	0.002724	0.004152	0.064436	34.39%	65.61%
0.4	0.001877	0.003929	0.005806	0.076199	32.33%	67.67%
0.5	0.002337	0.005085	0.007422	0.08615	31.49%	68.51%
0.6	0.002798	0.006102	0.008900	0.094338	31.44%	68.56%
0.7	0.003260	0.007099	0.010359	0.101781	31.47%	68.53%
0.8	0.003705	0.008195	0.011901	0.10909	31.13%	68.87%

表 3-14 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 亂度 σ 值，並以各配位環境紀錄其亂度貢獻。

x	$\sigma^2(\text{IV})$	$\sigma^2(\text{VI})$	$\sigma^2(\text{total})$	σ	$\sigma^2(\text{IV},\%)$	$\sigma^2(\text{VI},\%)$
0	-	-	0	0	-	-
0.1	0.000408	0.000948	0.001357	0.036831	30.08%	69.92%
0.2	0.000893	0.001839	0.002731	0.05226	32.68%	67.32%
0.3	0.001236	0.002916	0.004152	0.064436	29.77%	70.23%
0.4	0.001118	0.004627	0.005806	0.076199	20.32%	79.68%
0.5	0.001153	0.006269	0.007422	0.08615	15.54%	84.46%
0.6	0.001435	0.007465	0.0089	0.094338	16.12%	83.88%
0.7	0.001749	0.00861	0.010359	0.101781	16.88%	83.12%
0.8	0.001972	0.009928	0.011901	0.10909	16.57%	83.43%

於表 3-13 中可得 In 相較於 Al 貢獻更多於產生結構亂度，而於表 3-14 中可得六配位環境 Ga2 相較於四配位環境 Ga1 貢獻更多於產生結構亂度。經計算後得 σ 值與電子-聲子耦合效應 $Sh\omega$ 之趨勢高度符合， $Sh\omega$ 自 1470 cm^{-1} 增加至 1940 cm^{-1} ，且造成放射光譜 FWHM 隨之寬化如圖 3-15 所示。藉此可知 $(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})^{3+}$ 取代 Ga^{3+} 之比例增加時，將增加 Cr^{3+} 周圍環境之不均勻性，亦導致 $Sh\omega$ 與 FWHM 之提升。FWHM 與 IQE 之關係如 3-16 所示，最高摻雜濃度之樣品其 FWHM 達 148 nm 且 IQE 仍維持 80%。相比於前述 Ga_2O_3 結構中單摻雜 In 之文獻^[48]，共摻雜 Al 後使放射光譜寬化量增加一倍，由此可證實電子-聲子耦合效應對於寬化放射光譜之影響。

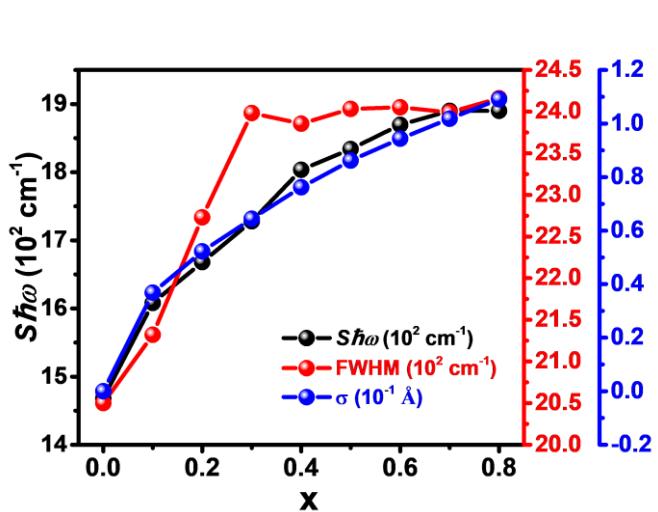


圖 3-15 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 經計算之 $S\hbar\omega$ 與 σ ，與測得之 FWHM。

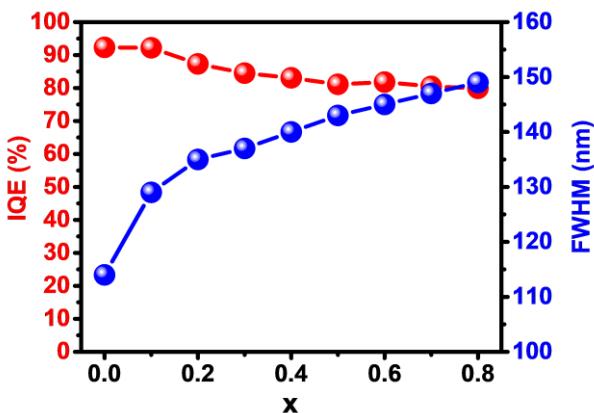


圖 3-16 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 各樣品量測之 IQE 與 FWHM。

為瞭解此系列樣品隨摻雜量增加，其衰變時間之變化，以式 2-13 計算衰變時間，並將放射光強度隨時間之衰變與計算之平均衰變時間分別作圖於圖 3-17 左側與右側。其中灰色實線表示以單自然指數擬合之放光強度衰變，僅樣品 $x = 0.1$ 時符合此衰變趨勢，揭示當樣品 $x > 0.1$ 時須採雙自然指數擬合，故可印證 Cr^{3+} 放光中心非處於單一環境。系統中因以較大之 In 取代 Ga，促使晶場強度下降，同時降低激發態 4T_2 與最低激發態 2E 相對之能量差，而此改變可提升熱佔據 4T_2 能階並



造成較高機率之 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 能量躍遷，又此能量躍遷為電子自旋允許之躍遷，故可遞減平均衰變時間。

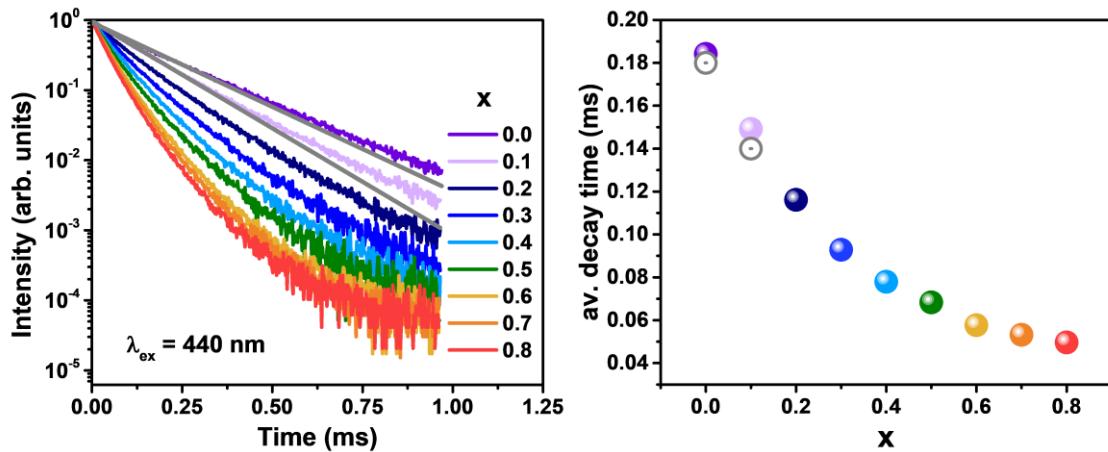


圖 3-17 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0\text{--}0.8$ 各樣品隨時間之放光強度衰變(左圖)與計算之平均衰變時間(右圖)。

為印證此系統放光中心具多種環境，以時間解析光譜儀量測其隨時間變化之光譜，而樣品 $x = 0.1$ 、 0.4 與 0.8 於 10 K 量測之結果如圖 3-18。因樣品間衰變時間相異，故 $x = 0.1$ 樣品為間隔 10 ms 拍攝； $x = 0.4$ 樣品為間隔 5 ms 拍攝； $x = 0.8$ 樣品為間隔 1 ms 拍攝。藉過往研究所述 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 發光材料之放射光譜不隨時間變化，表明其僅具一發光中心，與此系列樣品呈顯著差異。此外，相較於 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 材料，樣品 $x = 0.1$ 、 0.4 與 0.8 具較寬之 R-line 與寬帶放射光譜，確認 Cr^{3+} 配位環境之改變。故可推論此系統至少具二放光中心，其一為相似 $\text{GaInO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 之環境，可產生較短時間尺度之放射(粉紅色)；其二為相似 $\text{GaAlO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 之環境，可產生較長時間尺度之放射(綠色)。因系統內之平均晶場強度隨 x 增加而降低， 4T_2 放射之相對強度增加，導致其平均衰變時間減少，然 4T_2 與 2E 之放射亦可於 10 K 下同時發生。

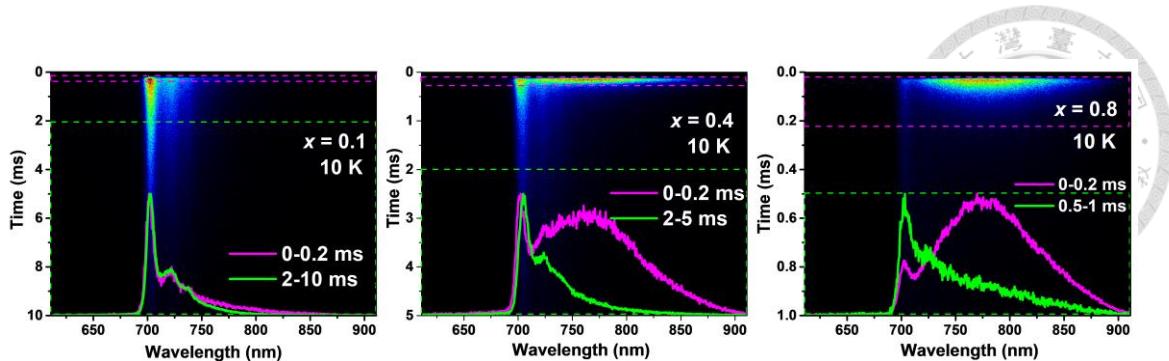


圖 3-18 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 各樣品於 10 K 量測之時間解析光譜，由左至右分別為樣品 $x = 0.1$ 、 0.4 與 0.8 ，其影像拍攝間隔分別為 10 ms、5 ms 與 1 ms。訊號強度由高至低為紅、橙、黃、綠、藍與黑。

3.1.3 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之熱特性

因螢光粉應用於光轉光材料如 pc-LED 中將於高溫環境(約 350–400 K)下工作，故量測其於常壓下之變溫光譜，樣品 $x = 0.1$ 、 0.4 與 0.8 之結果如圖 3-19 左上、右上與左下。樣品 $x = 0.1$ 於 100 K，可觀察其放射光譜由 R_1 線性放射譜、熱佔據之 R_2 線性放射譜與電子邊帶(phonon sideband)組成。隨溫度提升，電子易自 2E 激發至 4T_2 能態，提高寬譜放射帶之放射。然此樣品於 250 K，為寬譜放射帶主導放射光譜，且 $x = 0.4$ 與 $x = 0.8$ 之樣品，於 100 K 亦可觀察 650–1000 nm 之寬放射帶光譜。且 $x = 0.1$ 之樣品隨溫度提升， R_2 放射之強度較 R_1 增加，直至 200 K 後以 R -line 為主導，其為強烈扭曲之 Cr^{3+} 晶格位， R_2 之輻射躍遷機率(radiative transition probability)高於 R_1 導致 R_2 具較高放射強度。而於較高取代之樣品， 4T_2 與 2E 之能量差較低取代之樣品小，故於較低之溫度觀察 4T_2 之熱佔據現象。

$x = 0.1$ 、 0.4 ，與 0.8 之樣品於 77–570 K 之變溫光譜放射強度如圖 3-19 右下所示。 $x = 0.1$ 之樣品，其放光強度穩定直至 300 K，然具較高摻雜之樣品，其放射強度之下降提早發生，於 200 K 得觀測此現象。 E_A 與非輻射去激發過程(non-radiative de-excitation process)相關，且與 4T_2 – 2E 之能量差無關，其以式 2-14 計算

後將結果表示於圖中。 E_A 隨 x 增加而遞減，闡明此化學取代利於熱激發之非輻射過程，亦導致非輻射緩解(non-radiative relaxation)增加。 E_A 之降低與隨 x 增加而遞減之能帶間隙呈高度相關，非輻射去激發過程應與電子自 Cr^{3+} 之激發態游離至導帶相關，且此推論與計算之電子雲擴散效應相符。另一方面，電子-聲子耦合效應與黃昆因子(S)之增加利於誘導基態與激發態間之聲子輔助交叉緩解(phonon-assisted crossrelaxation)。

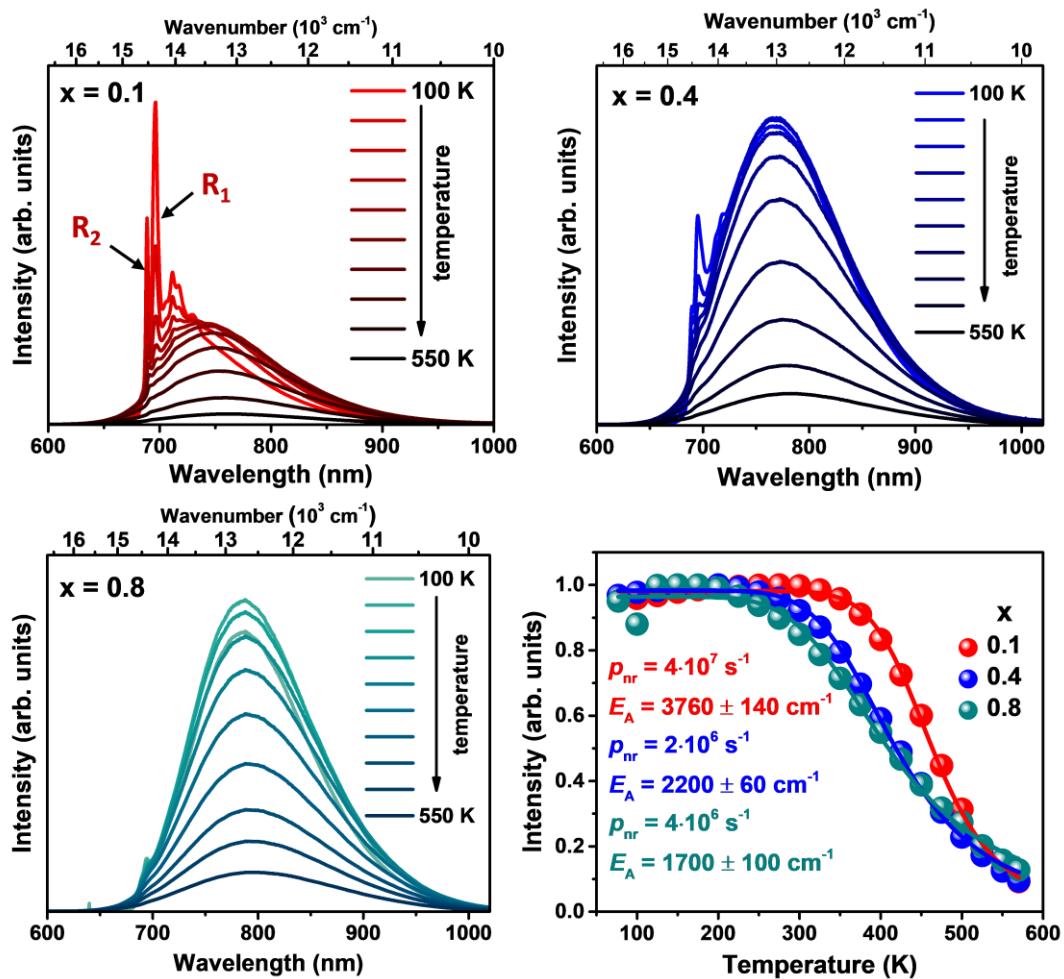


圖 3-19 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 各樣品於 10–550 K 量測之變溫光譜圖，左上、右上與左下分別為樣品 $x = 0.1$ 、 0.4 與 0.8 。右下圖為前述樣品之積分強度，其中 p_{nr} 為非輻射緩解機率， E_A 為啟動此非輻射緩解之活化能。



3.1.4 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之變壓光譜

隨此系列樣品摻雜濃度之提升，可得較強之電子-聲子耦合效應，亦為較強之結構振動，故藉常溫變壓光譜瞭解其結構穩定性。此部分專注於比較 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 系列 $x = 0.1$ 與 $x = 0.8$ 之樣品於室溫量測之變壓光譜，其結果如圖 3-20 左圖與右圖。於常壓下，可同時觀察線光譜與寬帶放射譜，然因 4T_2 能階高度依賴晶場強度，可於壓力增加時觀測 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 之能量具顯著增加。於 $x = 0.1$ 之樣品，其主要寬譜放射峰(${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$)隨外部壓力施加，藍移至波長較短之高能量區。當外加壓力高於 35 kbar，寬譜帶放射峰消失，僅可得線放射峰，此現象為室溫下較少電子熱佔據較高能之 4T_2 能階導致，故相對增加較低能量之能階 2E 所產生之放射，且此現象亦於 $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 材料發生。 R_1 與 R_2 線光譜之相對強度隨施加壓力改變，尤以 R_1 線光譜訊號增強。放射光譜於施加壓力 124–160 kbar 之區間具顯著變化，且壓力高於 160 kbar 僅可得單一條 R_1 線光譜，應為 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (單斜晶系)至 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (三方晶系)之相變。參考前人文獻，得知奈米結構材料可於壓力高於 95 kbar 時發生晶相轉變^[92]；Lipinska-Kalita 等人^[93]描述晶相轉變始於 60 kbar，並於 60–150 kbar 具混合相；其餘文獻亦敘述塊材(bulk material)之相變發生於 200 kbar 之環境。^[94] 相似現象亦可於樣品 $x = 0.8$ 中揭示，然其相轉變發生於較低壓力狀態，而圖中灰色譜線為釋放壓力後於常溫常壓下之放射光譜，與起始測得之光譜存在差異，表示此相轉變為不可逆之反應，闡明於高壓下鑽石加壓砧中得 $\alpha\text{-Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 系列材料。然鑽石砧中所得之 α 相材料相當微量，故無法以 X 光繞射分析或其他結構鑑定方法分析其晶格結構，僅可初步以光譜斷定。

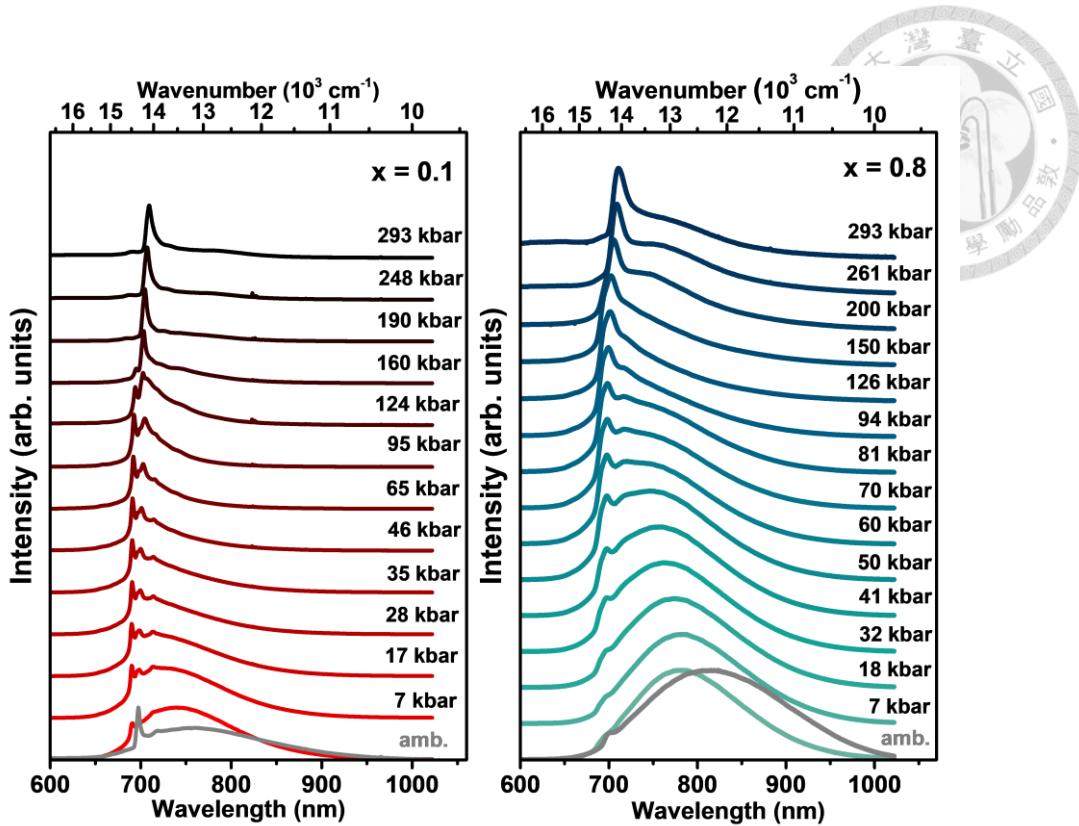


圖 3-20 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.1$ 與 $x = 0.8$ 樣品於 442 nm 藍光激發下之變壓光譜，其中灰色譜線為釋放壓力至常壓後之放射光譜。

各激發與放射光譜能量隨壓力變化之分析如圖 3-21 左圖所示， $^2E \rightarrow ^4A_2$ 之實心球為 R_2 線光譜之能量，空心球為 R_1 線光譜之能量，且兩線光譜隨壓力增加紅移至長波低能區。壓力較敏感之樣品 $x = 0.8$ 可闡明其結構剛性較差，其與相轉變發生於較低壓環境之現象一致。

平均衰變時間經計算後於圖 3-21 右圖中揭示與壓力之關係。壓力誘導晶場增強導致 4T_2 與 2E 能階之能量分離增加，並降低較高能 4T_2 能階之佔有率，導致低壓範圍(小於 100 kbar 之區間) 衰變時間隨壓力增加而延長。於 100–200 kbar 之壓力區間，因相變至衰變時間更短之三方晶系，衰變時間隨壓力增加而縮減。樣品 $x = 0.1$ 於 130–240 kbar 壓力區間，發現 β 與 α 晶相之混合物，且該區段衰變時間之減少源於 $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 之增加。該現象亦發生於樣品 $x = 0.8$ ，然其衰變時間縮短發生於

更低之壓力區間(100–170 kbar)。樣品 $x = 0.1$ 於超過 200 kbar 與樣品 $x = 0.8$ 於超過 150 kbar 時， $^2E \rightarrow ^4A_2$ 之衰變時間延長。此效應可藉 4T_2 自旋四重態混合至 2E 自旋雙重態之程度作闡釋。自旋四重態 4T_2 之混合為自旋軌域相互作用之結果，並負責解除 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 跳遷之自旋選擇規則(spin selection rule)。如 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 系列樣品所觀測， $^4T_2 - ^2E$ 隨能階分離增加而減少軌域之混合，故隨外部施加壓力之增加，導致 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 跳遷之機率減少。

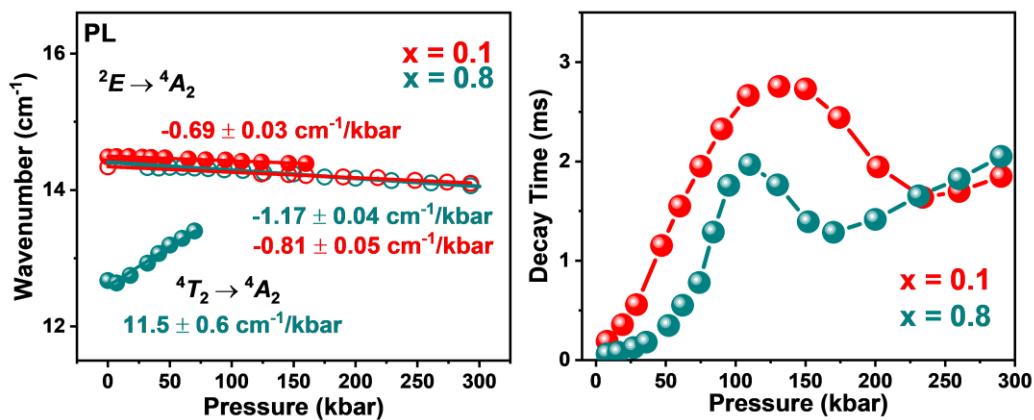


圖 3-21 $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.1$ 與 $x = 0.8$ 樣品於 442 nm 藍光激發下各躍遷能量隨壓力之變化(左圖)與隨壓力變化之平均衰變時間(右圖)。其中左圖 PL $^2E \rightarrow ^4A_2$ 之能量躍遷以實心球與空心球分別表示 R_2 與 R_1 線光譜之能量。

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 為具 $\bar{R}\bar{3}c$ 空間群之三方晶系主結構，如圖 3-22，為全部以六配位八面體組合而成之晶體。其 α -與 $\beta\text{-Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.8$)之樣品於 30 kbar 下之激發光譜如圖 3-23 左圖所示。兩樣品之 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 吸收波峰約於同一位置，然 α 相之 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 吸收峰位於較 β 相更長波長之位置，且兩激發帶訊號強度反轉。此強度反轉源於輻射躍遷機率之變化， β 相具較高之 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 輻射躍遷機率，然 α 相具更高之 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 輻射躍遷機率，且 R_1 與 R_2 線光譜之輻射躍遷機率亦揭示類似現象。

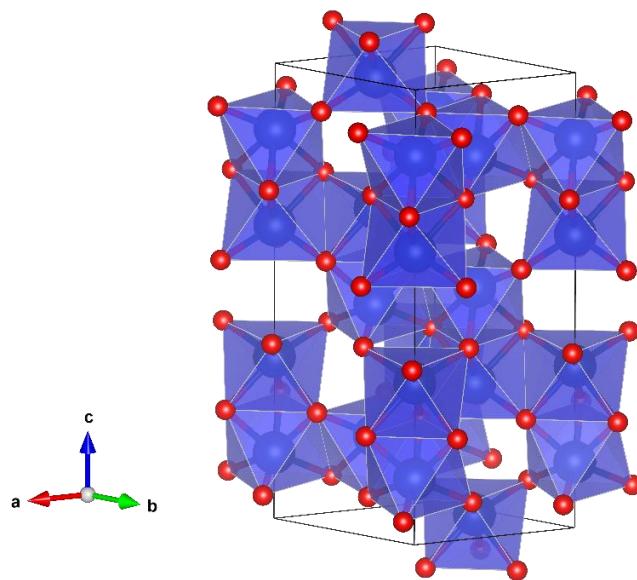


圖 3-22 以 VESTA 呈現之 α -Ga₂O₃ 晶格示意圖。鎵原子以藍色表示，氧原子以紅色表示。

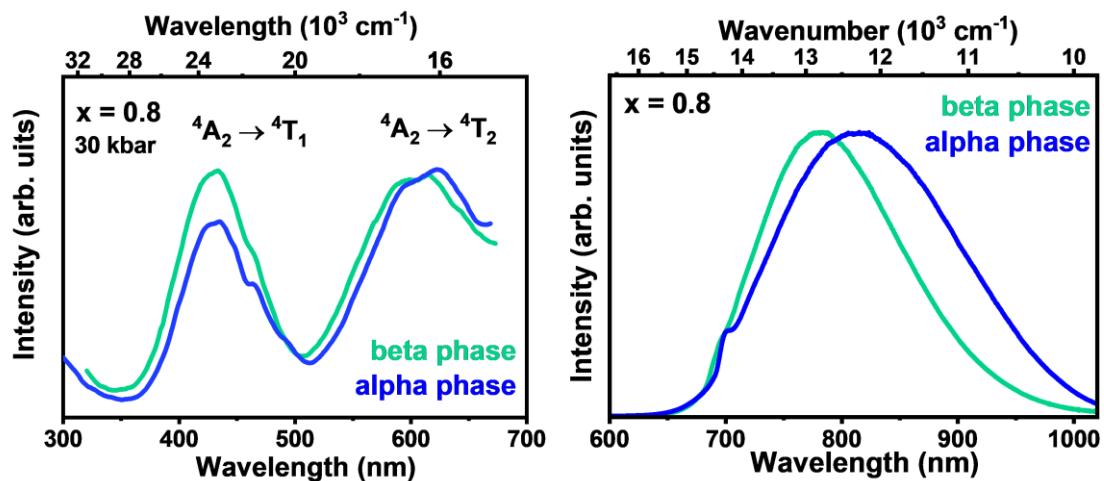


圖 3-23 α -與 β -Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO₃:0.02Cr³⁺, $x = 0.8$ 之樣品於 30 kbar 下之激發光譜圖(左圖)與放射光譜圖(右圖)。

α -與 β -Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO₃:0.02Cr³⁺, $x = 0.8$ 之樣品於常壓下之放射光譜如圖 3-23 右圖所示。相較於 β 相樣品， α 相樣品波峰紅移 30 nm 且其 FWHM 增加至 193



nm。另一方面， α 相之 R-line 放射位於較低之能量。經計算得 α 相樣品具較弱晶場強度與較強電子-聲子耦合效應，如表 3-15 所示，這些特徵亦利於拓寬放射光譜。

表 3-15 α -與 β - $\text{Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$, $x = 0.8$ 之樣品於 30 kbar 下之各參數計算。

	$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$
$Sh\omega$ (cm ⁻¹)	1,890	1,980
FWHM (cm ⁻¹)	2,416	2,741
Dq (cm ⁻¹)	1,638	1,612
B (cm ⁻¹)	622	686
C (cm ⁻¹)	3,243	3,075
Dq/B	2.66	2.35
C/B	5.4	4.48

$\alpha\text{-Ga}_{1.98-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ ($x = 0.8$) 之變壓 PL 光譜如圖 3-24 所示，且圖 3-25 左側揭示各能階隨壓力之能量變化。綜合光譜與能量計算可得 α 相樣品之寬帶放射偏移較 β 相樣品小兩倍 (α : 5.5 ± 0.2 cm⁻¹/kbar; β : 11.5 ± 0.6 cm⁻¹/kbar)，且此兩材料之 R-line 能量位移大致相同。 α 與 β 相樣品之 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 跃遷與 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 跃遷於壓力誘導之改變具顯著差異，闡明其 $Sh\omega$ 隨壓力變化。經計算之平均衰變時間如圖 3-25 右側所示，因較高能量之 4T_2 佔有率降低，衰變時間隨壓力遞增。值得注意為 α 相樣品於壓力釋放後仍穩定，且不再產生相變化。

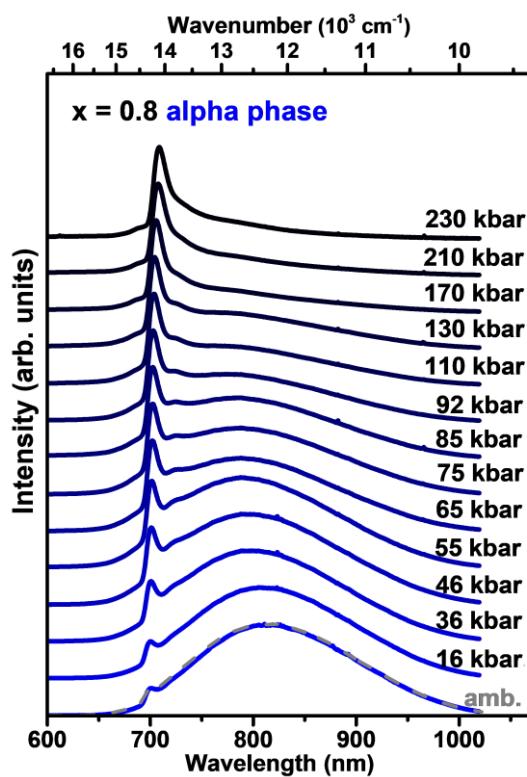


圖 3-24 α -Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO₃:0.02Cr³⁺, x = 0.8 樣品於 442 nm 藍光激發下之變壓光譜，其中灰色譜線為釋放壓力至常壓後之放射光譜。

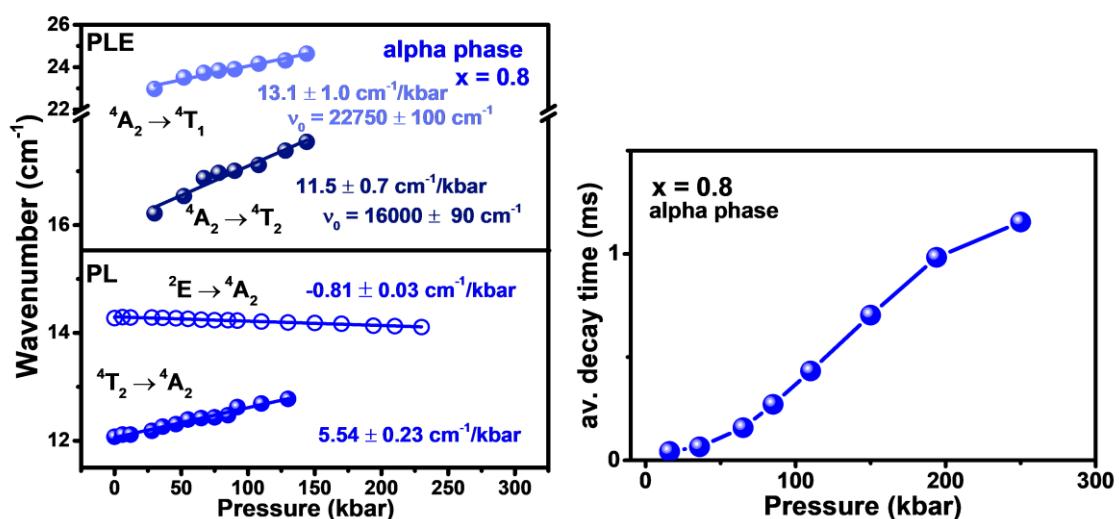


圖 3-25 α -Ga_{1.98-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO₃:0.02Cr³⁺, x = 0.8 樣品於 442 nm 藍光激發下各躍遷能量隨壓力之變化(左圖)與隨壓力變化之平均衰變時間(右圖)。



3.1.5 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之實際應用

為瞭解此系列樣品實際應用之潛力，以 LED 封裝測試其輸出功率，然前述放射譜較寬之 α 相系列樣品因過於微量，故以 β 相系列選取放射譜最寬之樣品 $x = 0.8$ 進行封裝測試。將 $\text{Ga}_{1.18}(\text{Al}_{0.544}\text{In}_{0.256})\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉覆蓋於可放出 452 nm 光源之藍光 LED 晶片，其外觀如圖 3-26 左側，而其通電後之外觀如圖 3-26 右側。封裝於 LED 內之螢光粉放射光譜涵蓋 650–1000 nm 區間，且其半高寬可達 156 nm，如圖 3-27，並於 350 mA 驅動電流下可得 68.8 mW 之輸出功率，如表 3-16 所示。

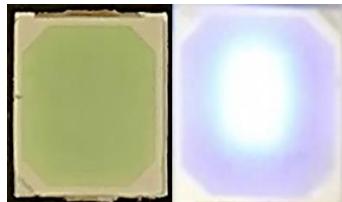


圖 3-26 $\text{Ga}_{1.18}(\text{Al}_{0.544}\text{In}_{0.256})\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之封裝測試，未通電(左圖)與通電後(右圖)之外觀比較圖 (2.8 mm × 3.5 mm 之藍光晶片)。

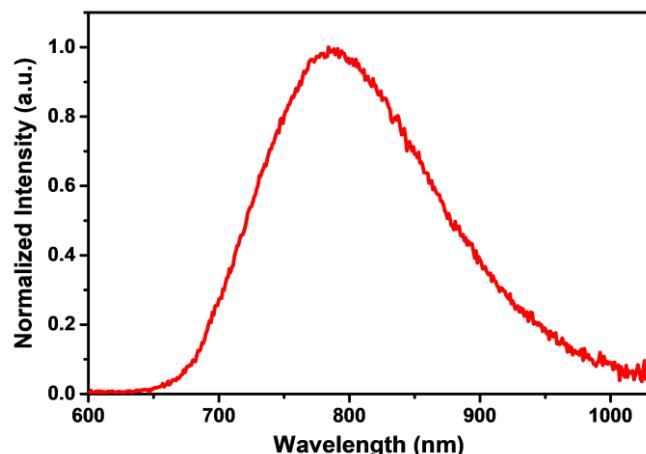


圖 3-27 $\text{Ga}_{1.18}(\text{Al}_{0.544}\text{In}_{0.256})\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉 LED 封裝測試之放射光譜。

表 3-16 $\text{Ga}_{1.18}(\text{Al}_{0.544}\text{In}_{0.256})\text{O}_3:0.02\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉之 LED 封裝測試數據。

Chip/Package	Chip Size (mil)	Current (mA)	Powder/Gel Ratio (%)	Peak Position (nm)	FWHM (nm)	Output Power (mW)	
$x = 0.8$	452 nm chip/ 2835 Package	40 x 40	350	50	784	156	68.8

3.2 近紅外光二區 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉

第一部分致力於優化近紅外光一區之螢光粉，而此部分致力於優化近紅外光二區之螢光粉。此波段區間螢光粉之劣勢為能源效益低，故以能量轉移概念解決此問題。又尖晶石結構於反轉過程可得部分尖晶石型結構，根據文獻所述^[56]，此部分尖晶石結構可促成最高強度之放射光，故選擇使用部分尖晶石結構 MgGa_2O_4 作為螢光粉主結構，並藉共摻雜 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 兩活化劑以利後續藉藍光 LED 晶片激發。本研究以 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:x\text{Cr}^{3+},y\text{Ni}^{2+}$ 化學式進行摻雜之調控，且主要分為兩系列探討，其一為 $x = 0.02, y = 0-0.04$ 系列，另一為 $x = 0.06, y = 0-0.04$ 系列。兩系列參考本實驗室正進行之研究，均以 1250°C 燒結 5 個小時並進行各類分析與鑑定。

3.2.1 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉之結構分析

本研究使用之主體晶格為 MgGa_2O_4 ，如圖 3-28 所示，屬立方晶系(cubic system)結構，其晶格之 a 、 b 與 c 晶軸長度相等，且任兩邊之夾角為 90° 。此晶格之空間群為 $Fd\bar{3}m$ ，亦即此晶格中除八頂點存在晶格點，於每面中央另具一晶格點，稱為 F 面心晶格(face-centered unit cell)， d 表示沿 a 軸方向存在鑽石滑移面(glide plane)， $\bar{3}$ 表示沿[111]方向具三重旋轉逆軸，而 m 表示沿[110]軸方向存在一反射面。 MgGa_2O_4 為介於尖晶石與反尖晶石間之部分尖晶石結構，其均由四配位之四面體與六配位之八面體以 1:2 比例組合。於正尖晶石結構，其二價陽離子全數佔據四配位環境且三價陽離子全數佔據六配位環境，如 MgAl_2O_4 ；反之，於反



尖晶石結構，二價陽離子佔據六配位環境，而三價陽離子以 1:1 之比例佔據六配位與四配位環境，如 MgIn_2O_4 。本研究使用結構 MgGa_2O_4 之二價陽離子(Mg^{2+})與三價陽離子(Ga^{3+})可同時取代六配位與四配位環境。

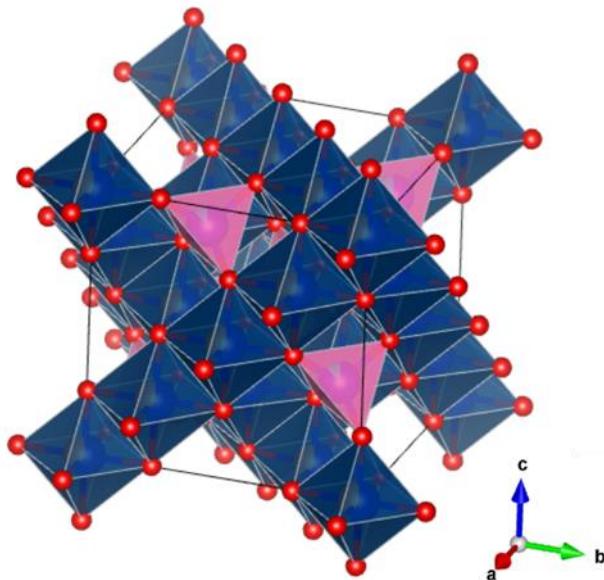


圖 3-28 以 VESTA 呈現之 MgGa_2O_4 晶格示意圖。

由本實驗室正進行之研究得 MgGa_2O_4 於摻雜高濃度與低濃度 Cr^{3+} ，可得兩不同型態放光光譜，故本研究分別實驗低濃度($x = 0.02$)與高濃度($x = 0.06$)鉻離子之能量轉移效能，可分為兩系列實驗，一為 $x = 0.02, y = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03$ 與 0.04 ，二為 $x = 0.06, y = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03$ 與 0.04 。合成之樣品初步以 Brucker D2 X 光粉末繞射儀量測量其粉末繞射圖譜，其結果分別如圖 3-29 與 3-30 所示。由 X 光繞射圖譜可知，兩系列之樣品皆具標準檔 ICDD #1252694 (MgGa_2O_4) 之特徵峰，且均具高結晶性，故判斷其為純相 MgGa_2O_4 樣品。

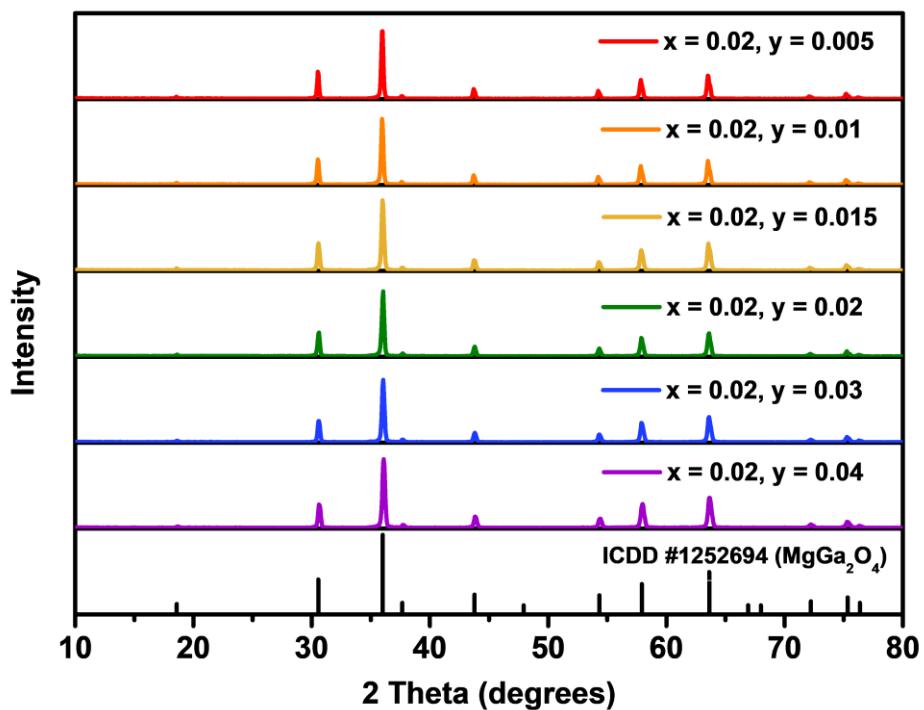


圖 3-29 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 初步量測之 X 光繞射圖。

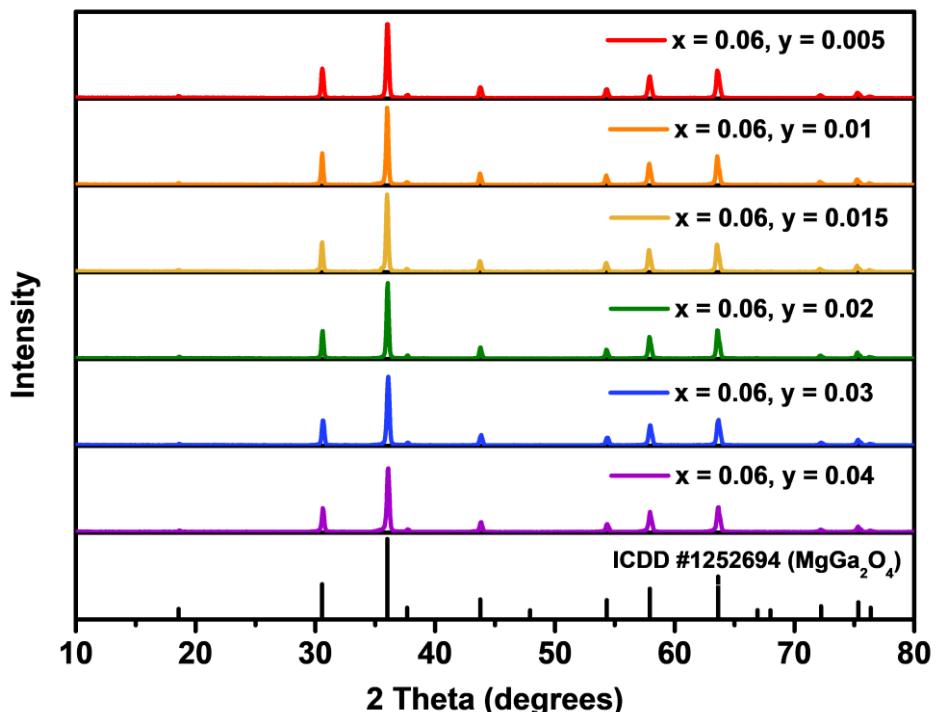


圖 3-30 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 初步量測之 X 光繞射圖。

為瞭解 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 之詳細晶體結構資訊，本研究藉國家同步輻射中心 TLS 01C2 光束線取得 X 光繞射圖譜，並藉 TOPAS 4.2 軟體進行結構精修，其精修結果與擬合數值如圖 3-31 與圖 3-32 所示。為瞭解鉻離子於系統中傾向取代之位置，故藉澳洲核子科技組織提供之中子源取得中子繞射圖譜，並藉 TOPAS 5 軟體進行結構精修，其精修結果與擬合數值如圖 3-33 所示。其中黑色叉號為實驗量測值；紅色實線為結構精修計算所得擬合曲線；藍色實線為實驗量測值與結構精修結果之差異；洋紅垂直標號為標準品之峰線位置。詳細之結構精修結果與晶格常數如表 3-17 與表 3-18 所示，可見擬合度與殘差因子於信賴範圍內，故擬合數值為可信賴之結果。

詳細之擬合結果如原子座標、佔有率、熱振動參數等依摻雜濃度詳述於表 3-19 至表 3-31，並於表中括號內之數值標示為誤差值。原子座標以 x、y 與 z 表示該原子於空間中平衡位置，而佔有率則描述各陽離子於發生取代後所偏好之配位環境。熱振動參數亦稱為原子位移參數，因原子於晶體中不停運動而非靜止，其於離開平衡位置時將對散射產生影響，故藉此參數表示原子於該位置之振動狀態，當其數值愈大，則表明其對散射因子之影響愈大。而表中以 Ga1、Mg1 與 Cr1 分別表示 Cr^{3+} 、 Mg^{2+} 與 Cr^{3+} 於六配位環境之比例，並以 Ga2、Mg2 與 Cr2 分別表示 Cr^{3+} 、 Mg^{2+} 與 Cr^{3+} 於四配位環境之比例。然因鉻於 $x = 0.02$ 系列樣品中濃度過低，其結構擬合數據近似誤差，故僅以高濃度之 $x = 0.06$ 系列樣品擬合鉻取代之環境。

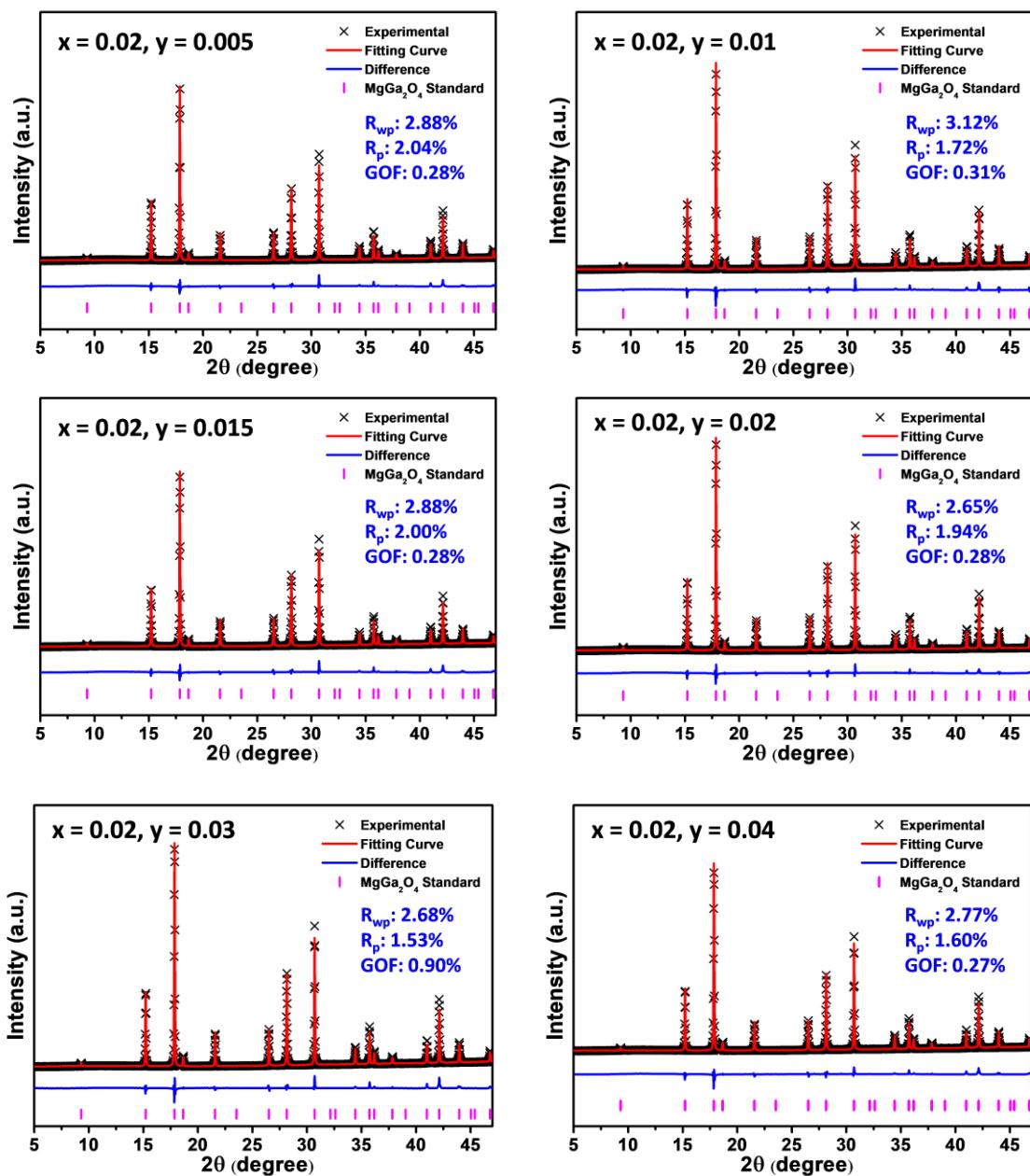


圖 3-31 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 之結構精修擬合圖。

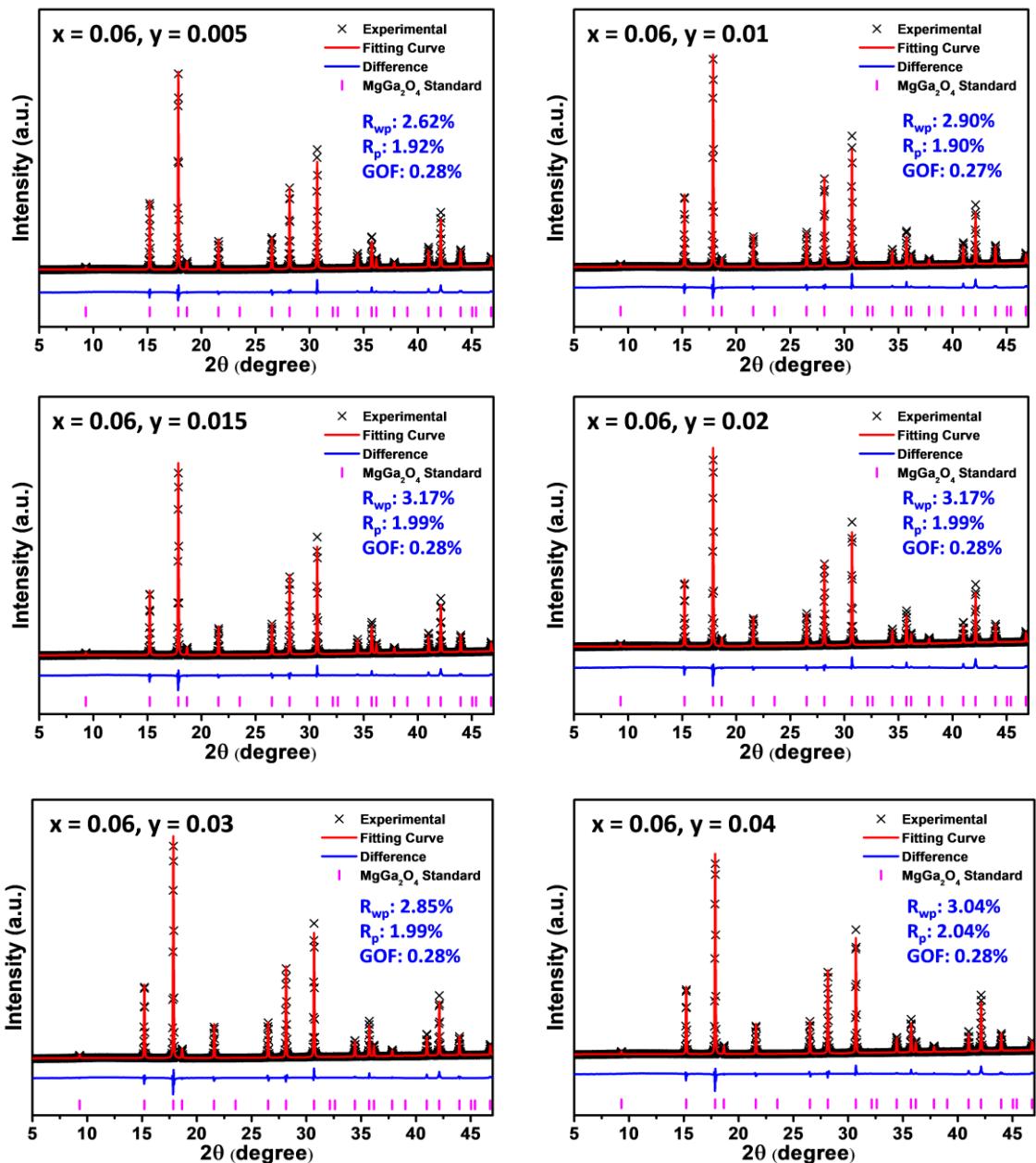


圖 3-32 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 之結構精修擬合圖。

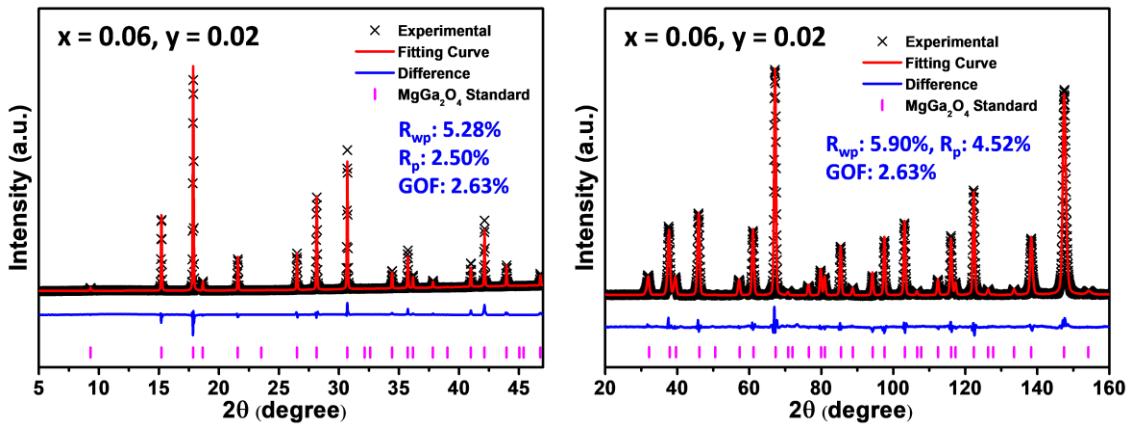


圖 3-33 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 之 joint refinement 結構精修擬合圖。左圖為 X 光繞射之擬合數據，而右圖為中子繞射之擬合數據。

表 3-17 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 之結構精修結果與晶格常數。

y	0.005	0.01	0.015	0.2	0.3	0.4
a (Å)	8.28146(8)	8.28139(8)	8.28101(9)	8.28116(7)	8.28071(8)	8.28056(8)
V (Å ³)	567.964(17)	567.950(16)	567.871(17)	567.901(14)	567.810(98)	567.778(17)
MgGa_2O_4 (%)	100	100	100	100	100	100
R_{wp} (%) XRD	2.88	3.12	2.88	2.65	2.68	2.77
R_p (%) XRD	2.04	1.72	2.00	1.94	1.53	1.60
GOF (%)	0.28	0.31	0.28	0.28	0.9	0.27

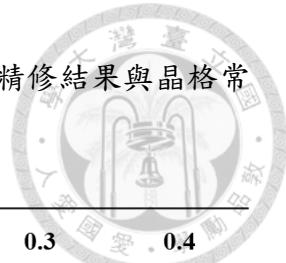


表 3-18 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 之結構精修結果與晶格常數。

y	0.005	0.01	0.015	0.2	0.2 (joint)	0.3	0.4
a (Å)	8.28147(7)	8.28148(8)	8.28115(8)	8.28102(8)	8.28099(4)	8.28115(7)	8.28061(8)
V (Å ³)	567.965(15)	567.969(16)	567.901(16)	567.873(17)	567.866(8)	567.900(14)	567.789(16)
$MgGa_2O_4$ (%)	100	100	100	100	100	100	100
R_{wp} (%) NPD	-	-	-	-	5.90	-	-
R_p (%) NRD	-	-	-	-	4.52	-	-
R_{wp} (%) XRD	2.62	2.90	2.90	3.17	5.28	2.85	3.04
R_p (%) XRD	1.60	1.92	1.90	1.99	2.50	1.99	2.04
GOF (%)	0.26	0.28	0.27	0.28	2.63	0.28	0.28

表 3-19 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.02, y = 0.005 (XRD)					
<i>Site</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Occ</i>	<i>Beq</i> (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5635(17)	0.01(30)
Mg1	0	0	0	0.4365(17)	0.01(30)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8731(33)	0.01(30)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1269(33)	0.01(30)
O1	0.24516(37)	0.24516(37)	0.24516(37)	1	0.02(60)



表 3-20 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.01$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.02, y = 0.01 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5692(42)	0.002(64)
Mg1	0	0	0	0.4308(42)	0.002(64)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8616(83)	0.002(65)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1384(83)	0.002(65)
O1	0.24428(43)	0.24428(43)	0.24428(43)	1	0.013(74)

表 3-21 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.015$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.02, y = 0.015 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5671(22)	0.001(36)
Mg1	0	0	0	0.4329(22)	0.001(36)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8659(44)	0.001(36)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1341(44)	0.001(36)
O1	0.24484(31)	0.24484(31)	0.24484(31)	1	0.002(71)

表 3-22 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.02$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.02, y = 0.02 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5614(13)	0.001(29)
Mg1	0	0	0	0.4386(13)	0.001(29)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8771(25)	0.001(29)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1229(25)	0.001(29)
O1	0.24485(27)	0.24485(27)	0.24485(27)	1	0.026(57)



表 3-23 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.03$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.02, y = 0.03 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5630(23)	0.01(30)
Mg1	0	0	0	0.4370(23)	0.01(30)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8739(46)	0.01(30)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1261(46)	0.01(30)
O1	0.24503(31)	0.24503(31)	0.24503(31)	1	0.02(60)

表 3-24 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.04$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.02, y = 0.04 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5648(15)	0.001(34)
Mg1	0	0	0	0.4352(15)	0.001(34)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8704(30)	0.001(33)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1296(30)	0.001(33)
O1	0.24505(36)	0.24505(36)	0.24505(36)	1	0.026(60)

表 3-25 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.06, y = 0.005 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5574(13)	0.001(31)
Mg1	0	0	0	0.4426(13)	0.001(31)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8853(25)	0.001(30)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1147(25)	0.001(30)
O1	0.24521(27)	0.24521(27)	0.24521(27)	1	0.013(56)



表 3-26 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.01$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.06, y = 0.01 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5574(23)	0.001(42)
Mg1	0	0	0	0.4426(23)	0.001(42)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8852(46)	0.001(41)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1148(46)	0.001(41)
O1	0.24476(30)	0.24476(30)	0.24476(30)	1	0.007(63)

表 3-27 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.015$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.06, y = 0.015 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5587(24)	0.001(44)
Mg1	0	0	0	0.4413(24)	0.001(44)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8825(47)	0.001(43)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1175(47)	0.001(43)
O1	0.24462(30)	0.24462(30)	0.24462(30)	1	0.007(65)

表 3-28 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.06, y = 0.02 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (Å ²)
Ga1	0	0	0	0.5591(27)	0.001(52)
Mg1	0	0	0	0.4409(27)	0.001(52)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8819(54)	0.001(49)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1181(54)	0.001(49)
O1	0.24448(33)	0.24448(33)	0.24448(33)	1	0.007(71)



表 3-29 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ (中子)結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.06, y = 0.02 (joint)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (\AA^2)
Gal	0	0	0	0.5242(57)	0.375(17)
Mg1	0	0	0	0.4476(55)	0.375(17)
Cr1	0	0	0	0.0283(57)	0.375(17)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8933(55)	0.120(22)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1032(55)	0.120(22)
Cr2	0.37500	0.37500	0.37500	0.0035(57)	0.120(22)
O1	0.24355(5)	0.24355(5)	0.24355(5)	1	0.444(11)

表 3-30 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.03$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.06, y = 0.03 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (\AA^2)
Gal	0	0	0	0.5644(24)	0.001(33)
Mg1	0	0	0	0.4356(24)	0.001(33)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8711(48)	0.001(33)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1289(48)	0.001(33)
O1	0.24486(28)	0.24486(28)	0.24486(28)	1	0.017(60)

表 3-31 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.04$ 結構精修之原子座標、佔有率與熱振動參數。

x = 0.06, y = 0.04 (XRD)					
Site	x	y	z	Occ	Beq (\AA^2)
Gal	0	0	0	0.5598(15)	0.001(45)
Mg1	0	0	0	0.4402(15)	0.001(45)
Ga2	0.37500	0.37500	0.37500	0.8804(30)	0.001(46)
Mg2	0.37500	0.37500	0.37500	0.1196(30)	0.001(46)
O1	0.24448(31)	0.24448(31)	0.24448(31)	1	0.009(67)

晶格常數之數據如前表所示，並於整理後得其趨勢變化如圖 3-34。兩系列均於 Ni^{2+} 摻雜量增加時，晶格常數 a 微幅下降，促使總體積(V)微幅下降。由文獻所述， Ni^{2+} 傾向於取代六配位環境，又四配位環境與六配位環境之 Ga^{3+} 離子半徑分別為 0.47 \AA 與 0.62 \AA ，四配位環境與六配位環境之 Mg^{2+} 離子半徑分別為 0.57 \AA 與 0.72 \AA ，六配位環境之 Cr^{3+} 離子半徑為 0.615 \AA ，六配位環境之 Ni^{2+} 離子半徑為 0.69 \AA ，且兩系列之調控均假設以 Ni^{2+} 取代 Mg^{2+} ，故此結果可視為成功以 Ni^{2+} 取代於六配位 Mg^{2+} 環境，若其取代至 Ga^{3+} 位置，則所得之晶格應略為膨脹。^[64] 雖圖 3-34 中些許數值偏離預期值，然此不改變整體趨勢，可視為結構精修之誤差所致。而兩系列中相同 Ni^{2+} 摻雜濃度之樣品具相似晶格常數與晶胞大小，其原因為 Cr^{3+} 與 Ga^{3+} 於六配位環境之離子半徑極為相似，故難以分辨 Cr^{3+} 濃度之不同。

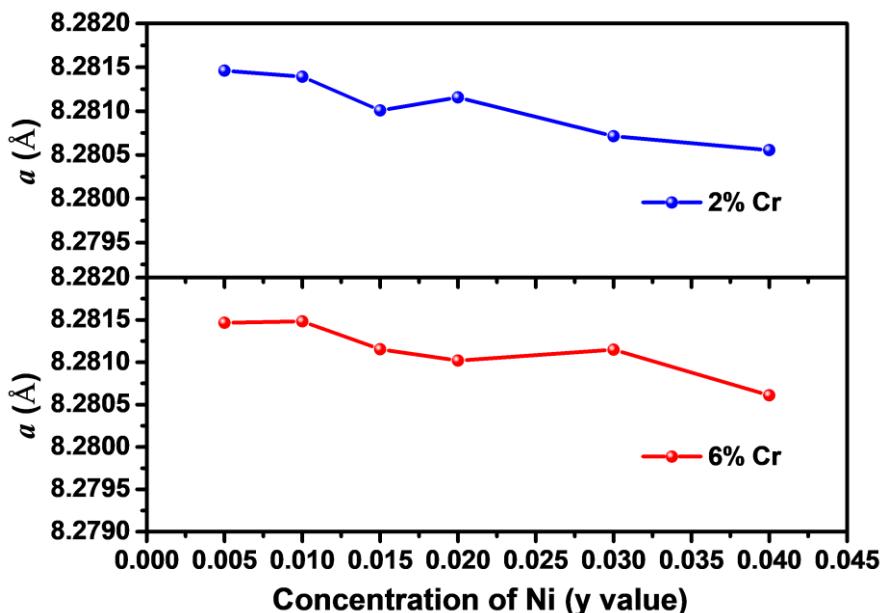


圖 3-34 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$ 與 $x = 0.06$ 系列之晶格常數趨勢變化。

如前述，此 MgGa_2O_4 為部分尖晶石結構，故可藉結構擬合之數據探討其反轉程度。自表 3-19 至表 3-31，可分析四配位環境元素之比例，亦即 $\text{Ga}2$ 與 $\text{Mg}2$ 於

表中之佔有率，其趨勢如圖 3-35 所示。於圖中可見兩系列之反轉程度均不隨 Ni^{2+} 之摻雜呈現顯著變化，但 $x = 0.02$ 系列與 $x = 0.06$ 系列之反轉程度稍有不同。低鉻濃度樣品 $x = 0.02$ 平均具 87.0% 反轉，而高鉻濃度樣品 $x = 0.06$ 具 88.1% 反轉，故此為較近似反尖晶石結構之部分尖晶石結構，其中又以高鉻濃度樣品更近似反尖晶石結構。於表 3-29 中可得鉻於各配位環境之佔比，可得大部分之 Cr^{3+} 取代 Ga^{3+} 之位置並佔據六配位八面體之環境，藉此可證實本實驗室正進行之研究所得 $\text{MgGa}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+}$ 之 Cr^{3+} 傾向於取代六配位環境之結論。

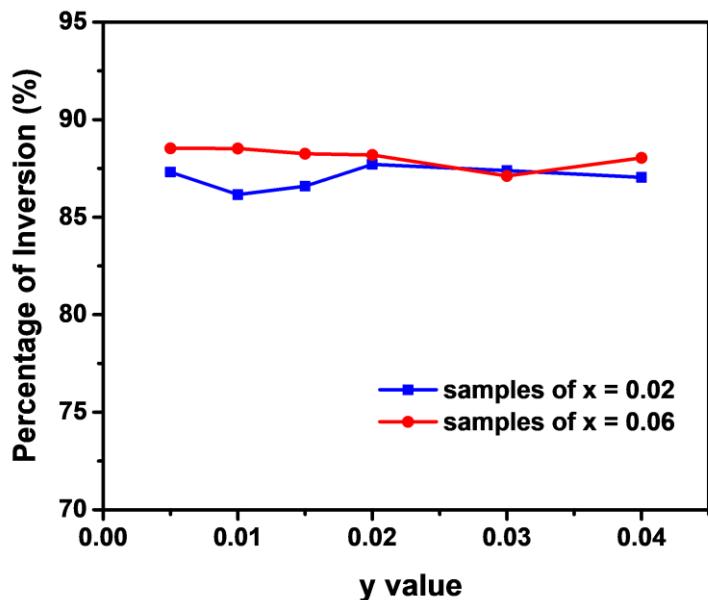


圖 3-35 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$ 與 $x = 0.06$ 之尖晶石結構反轉程度。

為瞭解 Ni^{2+} 於此結構中之配位環境，因其摻雜濃度過低無法以結構精修擬合，故以 X 光吸收光譜鑑定其配位環境，其 XANES 結果如圖 3-36。於圖中可見兩樣品 $x = 0.02$, $y = 0.03$ 與 $x = 0.06$, $y = 0.02$ 於 8200–8330 eV 區間無 pre-edge 產生，故可得知其處於相對對稱之環境，可視其取代於六配位之八面體環境。而兩樣品之 edge-jump 與對照之 NiO 標準品相似，可推論其為二價之 Ni^{2+} 。故此系列樣品之放

光中心 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 均取代於六配位環境，前者取代半徑相似且價數相等之 Ga^{3+} ，而後者取代半徑較大但價數相等之 Mg^{2+} 。

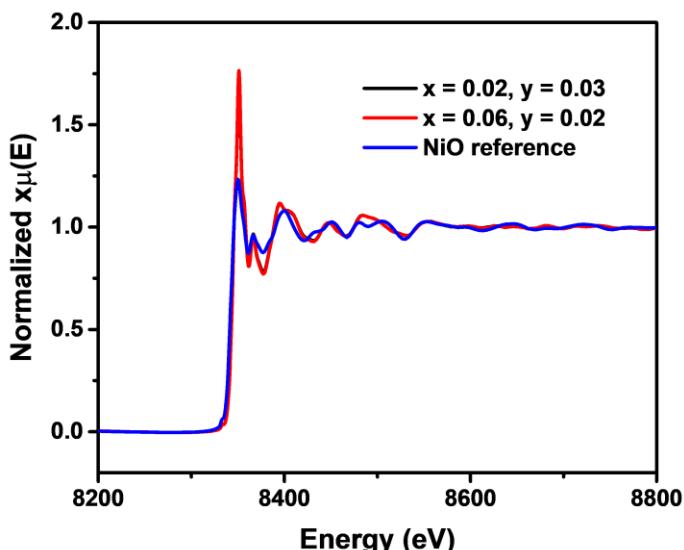


圖 3-36 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $\text{x} = 0.02$, $\text{y} = 0.03$ 與 $\text{x} = 0.06$, $\text{y} = 0.02$ 兩樣品與 NiO 標準樣品之 XANES 圖譜。

3.2.2 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉之螢光性質

本實驗室正進行之研究揭示摻雜不同濃度之 Cr^{3+} 於 Mg_2GaO_4 結構可得不同樣貌之圖譜，故重複實驗並得 Cr^{3+} 之放射光譜如圖 3-37。圖中可得放射光譜由三放射峰組成，能量由高至低分別命名為：R-band(藍色區間)、N-band(綠色區間)與 C-band(黃色區間)。R-band 為位於 710 nm 之線光譜，為鉻離子 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 之電子自旋禁止躍遷。N-band 為位於 750 nm 之窄帶光譜，其強度與寬度隨鉻摻雜濃度上升而迅速增加，其為鉻離子對($\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ ion pairs)於分裂之 2E 能階形成之能量躍遷。^[95]而 C-band 為 800–1000 nm 之寬帶光譜，此寬譜強度隨鉻摻雜濃度上升而顯著增加，且於 $\text{x} = 0.08$ 時成為主導之放射峰。此放射峰可視為鉻離子團簇($\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ clusters)放光中心於 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 之電子自旋允許躍遷。

此結構存在兩類放射峰，窄譜之 R-band 與 N-band，與寬譜之 C-band，分別為低鉻濃度與高鉻濃度樣品之主要放射峰，又測得其內部量子效率(IQE)數值如表 3-32 所示，可得其 IQE 數值至 $x = 0.06$ 均維持 97% 以上，故選擇 $x = 0.02$ 代表低鉻濃度與 $x = 0.06$ 代表高鉻濃度，做以下兩系列之 Ni^{2+} 濃度調控，並分別探討鉻離子對與鉻離子團簇之能量轉移機制。

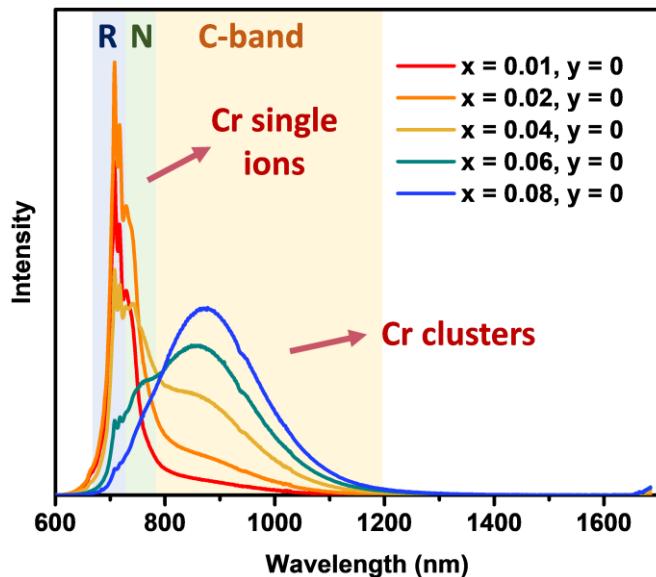


圖 3-37 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.01\text{--}0.08$, $y = 0$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之放射光譜。圖中藍色區間為 R-band 放射，綠色區間為 N-band 放射，黃色區間為 C-band 放射。

表 3-32 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.01\text{--}0.08$, $y = 0$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)。

$y = 0$	$x = 0.01$	$x = 0.02$	$x = 0.04$	$x = 0.06$	$x = 0.08$
IQE (%)	97%	99%	98%	98%	96%

$Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品之激發光譜如圖 3-38 所示。於激發光譜可知其由兩激發波峰組成，較高能量之 420 nm 與較低能量之 580 nm 波峰，此可對應 Cr^{3+} 於六配位環境之典型吸收峰，分別為 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 與 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 之電子自旋允許躍遷。而調控鎳摻雜量時，激發光譜無顯著紅移，故可知調控鎳濃度並未改變晶場強度。此外，約於 1000 nm 可測得微弱吸收峰，推論其為 Ni^{2+} 於六配位環境之 $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ 電子自旋允許躍遷，此將於後續章節討論。

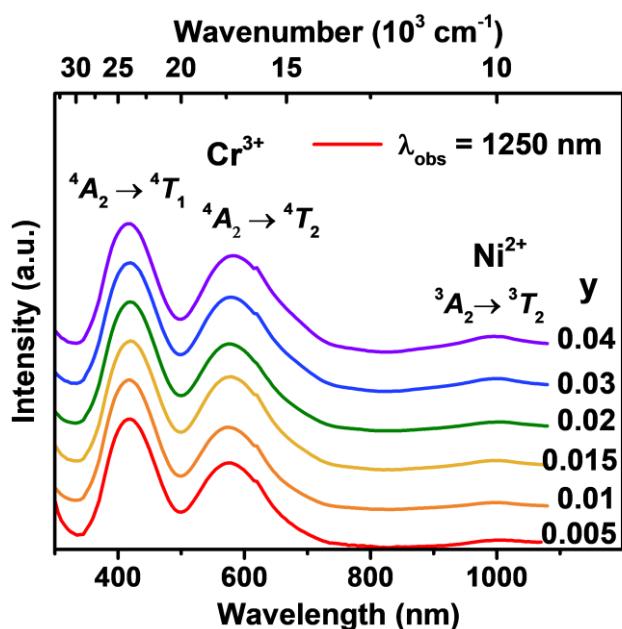


圖 3-38 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品之激發光譜。

$Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005-0.04$ 系列樣品之放射光譜如圖 3-39 所示。圖中可同時觀測兩區域之放射，一為 600–1100 nm 區間之 Cr^{3+} 放光，另一為 1100–1600 nm 區間之 Ni^{2+} 放光。於短波長 600–1100 nm 視窗可得放射峰如前述純鉻樣品於低濃度($x = 0.02$)之放光，由 R-band 與 N-band 共同組成，且放射光強度隨 Ni^{2+} 摻雜濃度增加而遞減。反之，於長波長 1100–1600 nm 視窗可得放射峰值位於 1250–1280 nm 之 Ni^{2+} 放光，其為 d^8 電子 $^3T_2 \rightarrow ^3A_2$ 之能量躍遷，且其放射

光強度隨 Ni^{2+} 摻雜濃度增加而遞增，並於 $y = 0.03$ 達最強放射後微幅下降。其峰值與半高寬(FWHM)變化如表 3-33 所示，隨 Ni^{2+} 濃度上升光譜略為紅移且其半高寬隨之遞減，而半高寬直至 $y = 0.03$ 後上升，推論其與放光強度因濃度淬滅效應而遞減相關。各區段之 IQE 如表 3-34 所示，其趨勢圖如圖 3-40 所示，可得近紅外光二區之 Ni^{2+} 放光效率如前述放光強度之趨勢變化，於 $y = 0.03$ 時 IQE 可達最高數值 66.5%，為此系列最佳放光效率之樣品。

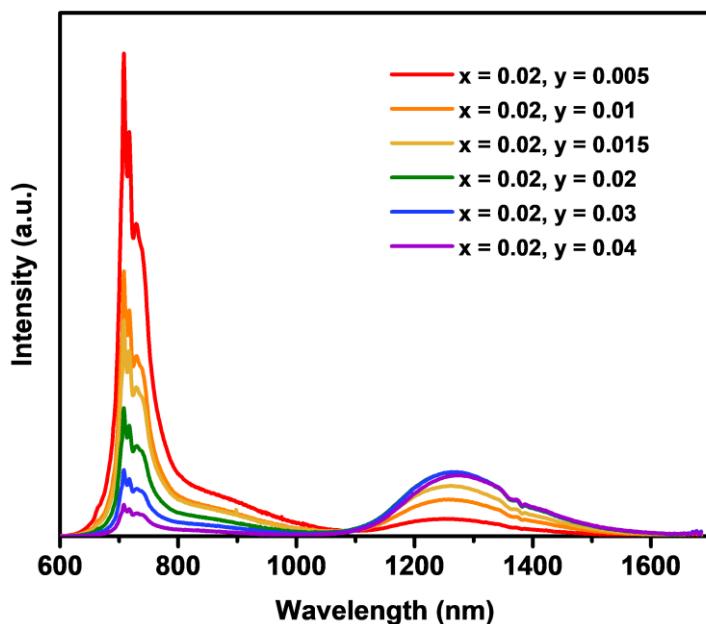


圖 3-39 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品之放射光譜。

表 3-33 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之放射波峰位置(λ_{em})與半高寬(FWHM)。

$x = 0.02$	$y = 0.005$	$y = 0.01$	$y = 0.015$	$y = 0.02$	$y = 0.03$	$y = 0.04$
λ_{em} (nm)	1250	1250	1262	1261	1271	1280
FWHM (nm)	218	214	213	210	208	217

表 3-34 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。

Sample	IQE (Cr)	IQE (Ni)	IQE (total)
$x = 0.02, y = 0.005$	80.2%	21.4%	99.9%
$x = 0.02, y = 0.01$	42.4%	46.9%	89.3%
$x = 0.02, y = 0.015$	37.9%	50.7%	88.6%
$x = 0.02, y = 0.02$	22.6%	62.0%	84.5%
$x = 0.02, y = 0.03$	13.4%	66.5%	79.9%
$x = 0.02, y = 0.04$	6.3%	63.9%	70.2%

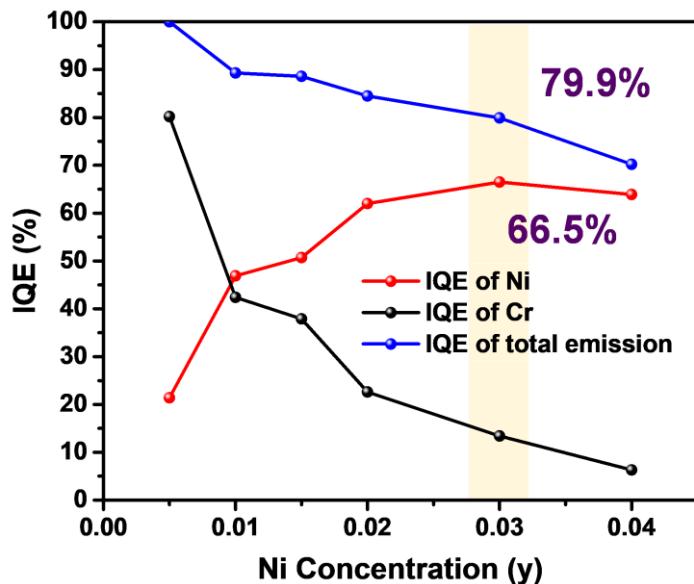


圖 3-40 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)趨勢變化圖。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。

$\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品之激發光譜如圖 3-41 所示，其與低鉻濃度樣品極為相似。於激發光譜可見其由兩激發波峰組成，亦為較高能量之 420 nm 與較低能量之 580 nm ，如同低鉻濃度系列樣品，分別為 Cr^{3+} 於六配位環境之 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 與 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 之電子自旋允許躍遷，並亦可於 1000 nm 處觀察 Ni^{2+} 於六配位環境之 $^3A_2 \rightarrow ^3T_2$ 電子自旋允許躍遷。而調控鎳摻雜量時，激發光譜無顯著紅移，故可知調控鎳濃度時並未改變晶場強度。

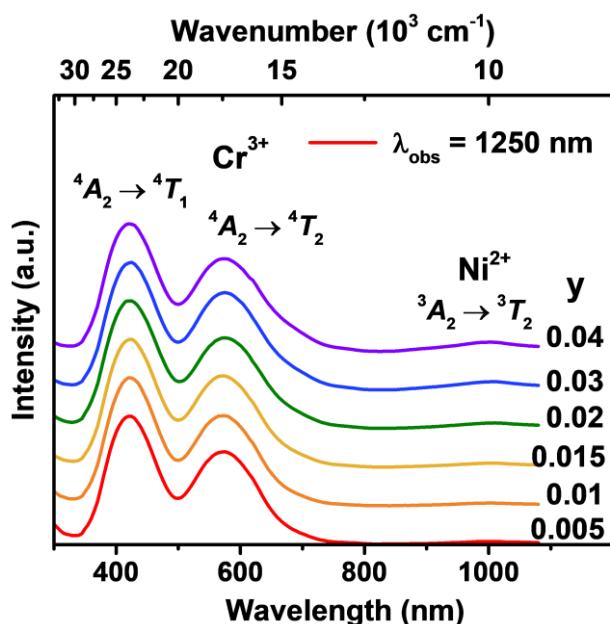


圖 3-41 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品之激發光譜。

$\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品之放射光譜如圖 3-42 所示。圖中亦可同時觀測兩區域之放射，一為 $600\text{--}1100\text{ nm}$ 區間之 Cr^{3+} 放光，另一為 $1000\text{--}1600\text{ nm}$ 區間之 Ni^{2+} 放光。於短波長 $600\text{--}1100\text{ nm}$ 視窗可得放射峰異於低鉻濃度樣品之 Cr^{3+} 放射峰，其由鉻離子團簇放光中心於 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 之電子自旋允許躍遷主導之 C-band 組成，而其放射光強度亦隨 Ni^{2+} 摻雜濃度之增加而遞減。反之，於長波長 $1000\text{--}1600\text{ nm}$ 視窗可得放射峰值位於 $1250\text{--}1280\text{ nm}$ 之 Ni^{2+} 放光，

其亦為 d^8 電子之 $^3T_2 \rightarrow ^3A_2$ 之能量躍遷，且其放射光強度隨 Ni^{2+} 摻雜濃度增加而顯著上升，並於 $y = 0.02$ 達飽和後而下降。此光譜與低鉻濃度系列樣品最大差異為此系列樣品於 $y > 0.01$ 後以 Ni^{2+} 放光為主導之放射光譜，亦即為高於此 Ni^{2+} 摻雜濃度後 Cr^{3+} 之放射光逐漸消失。因高強度之 Ni^{2+} 放光訊號，可觀測此波段光譜約於 1350 nm 處存在二重吸收峰，推論其為空氣中之水與二氧化碳訊號，可作為化學分析與食品分析光源之跡象。^[96]

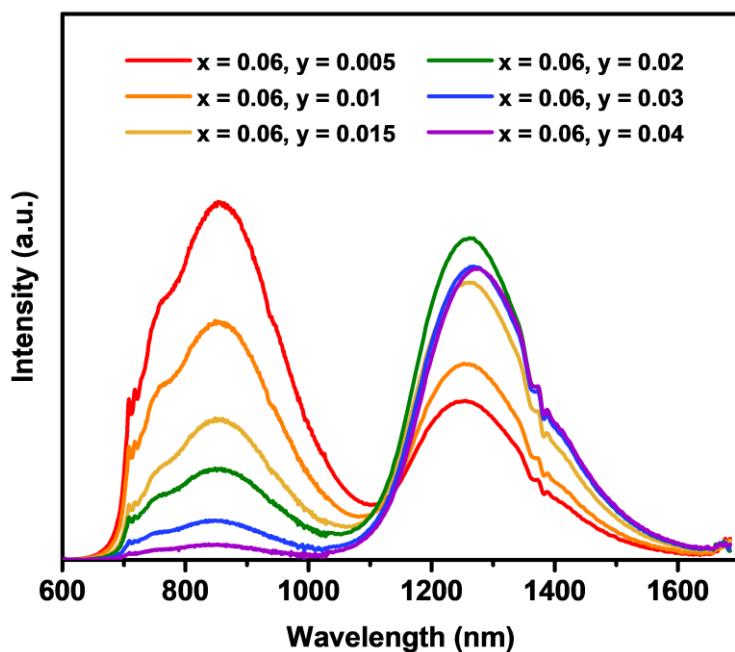


圖 3-42 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品之放射光譜。

峰值與半高寬(FWHM)變化如表 3-35 所示，可得隨 Ni^{2+} 濃度上升光譜略為紅移且其半高寬隨之遞減，而半高寬直至 $y = 0.03$ 後上升，推論其與放光強度因濃度淬滅效應而遞減相關。其中低濃度 Ni^{2+} 樣品($y = 0.005$ 與 $y = 0.01$)於 1000–1100 nm 區間之放光與短波 Cr^{3+} 之放光重疊，故表內數值為以高斯擬合之參考值。而各波段之 IQE 如表 3-36 所示，其趨勢圖如圖 3-43 所示，可得近紅外光二區之 Ni^{2+} 放



光效率如前述放光強度之趨勢變化，於 $y = 0.02$ 時 IQE 可達最高數值 78.9%，為此系列最佳放光效率之樣品。

表 3-35 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之放射波峰位置(λ_{em})與半高寬(FWHM)。

$x = 0.06$	$y = 0.005$	$y = 0.01$	$y = 0.015$	$y = 0.02$	$y = 0.03$	$y = 0.04$
λ_{em} (nm)	1248	1253	1262	1262	1268	1277
FWHM (nm)	(231)	(226)	213	212	209	215

表 3-36 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。

Sample	IQE (Cr)	IQE (Ni)	IQE (total)
$x = 0.06, y = 0.005$	52.4%	46.5%	98.8%
$x = 0.06, y = 0.01$	38.7%	58.8%	97.5%
$x = 0.06, y = 0.015$	20.4%	73.1%	93.5%
$x = 0.06, y = 0.02$	12.8%	78.9%	91.7%
$x = 0.06, y = 0.03$	5.6%	75.8%	81.4%
$x = 0.06, y = 0.04$	2.0%	73.1%	75.1%

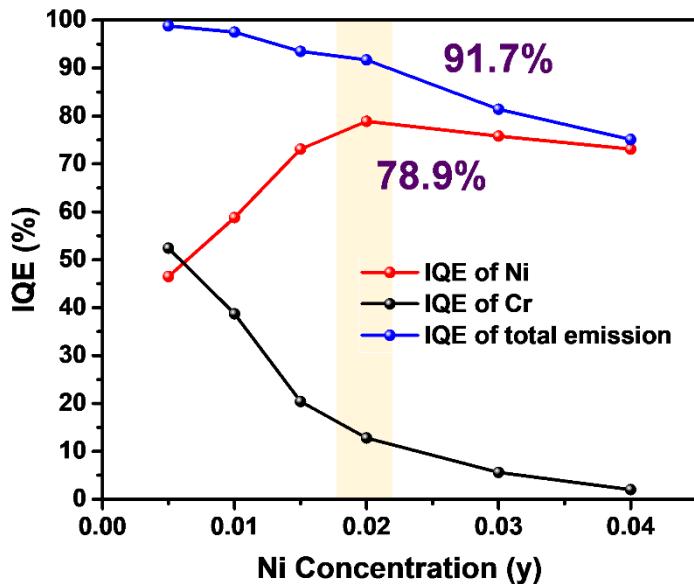


圖 3-43 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)趨勢變化圖。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。

由此兩系列之放光效率可得，藉鉻離子團簇促使能量轉移至 Ni^{2+} 之放光效率較佳。為瞭解燒結溫度與放光效率之關係，藉調控樣品 $x = 0.06$, $y = 0.02$ 之燒結溫度以得其優化之燒結溫度。此系列樣品之原燒結條件為 1250°C 五小時，而溫度調控實驗將以 1250–1550°C 五小時作為燒結條件。其放射光譜如圖 3-44，可見其放射光譜位置均相同，僅 Ni^{2+} 之放射強度不同。其 IQE 結果與變化圖如表 3-37 與圖 3-45，可得最佳效率發生於燒結溫度 1550°C，且 IQE 達 97.4%，為目前文獻之最高紀錄。此變化推測為提升燒結溫度促使螢光粉粒徑增長之結果。於掃描式電子顯微鏡下觀察之粒徑大小，如圖 3-46，可觀察晶粒大小隨溫度提升；而粒徑分析量測得粒徑之鐘形分布如圖 3-47，且其粒徑分布數據如表 3-38，得 1250°C 與 1550°C 之粒徑中位數(d_{50})分別為 3.384 μm 與 7.014 μm ，故可藉 SEM 與粒徑分析證實此推論。

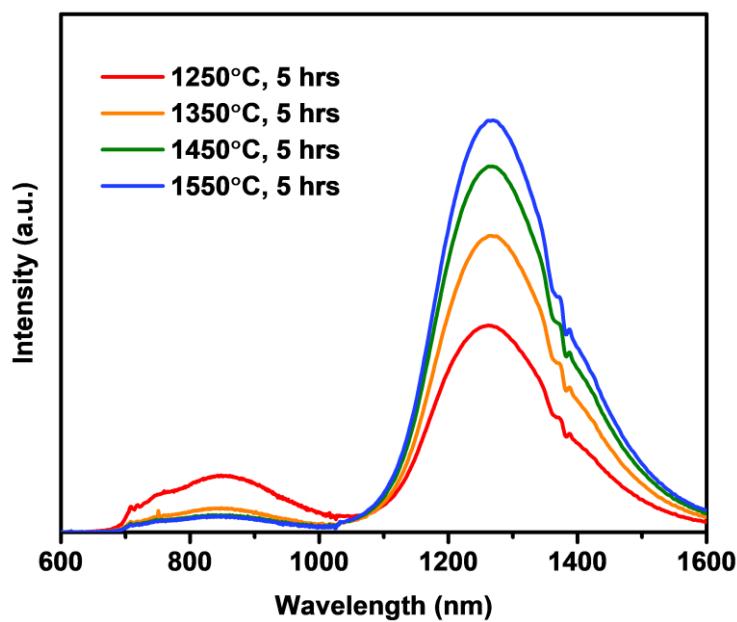


圖 3-44 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品經不同燒結溫度之放射光譜。

表 3-37 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品經不同燒結溫度於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。

Sinter Temperature	IQE (Cr)	IQE (Ni)	IQE (total)
1250°C	12.8%	78.9%	91.7%
1350°C	4.2%	93.3%	97.5%
1450°C	2.3%	95.2%	97.5%
1550°C	1.7%	97.4%	99.1%

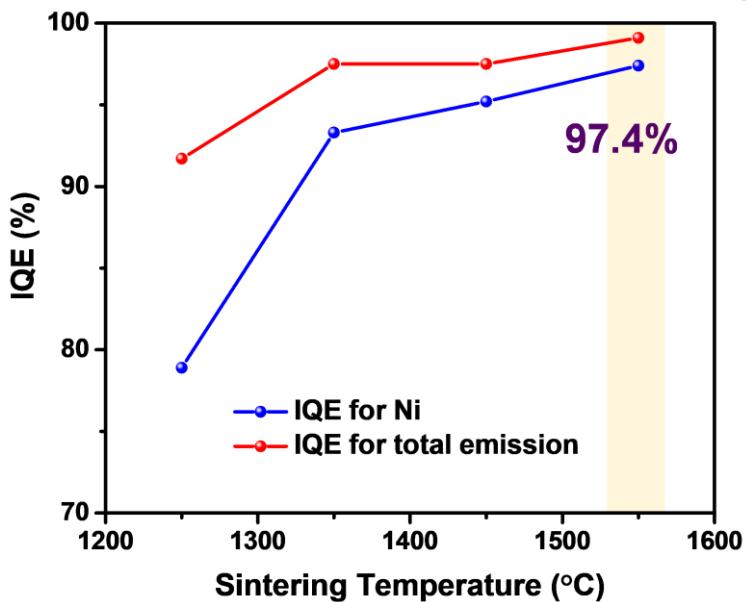


圖 3-45 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品經不同燒結溫度於 460 nm 藍光激發之內部量子效率(IQE)趨勢變化圖。IQE (Cr)為 600–1000 nm 區間、IQE (Ni)為 1000–1650 nm 區間與 IQE (total)為 600–1650 nm 區間量測之內部量子效率。

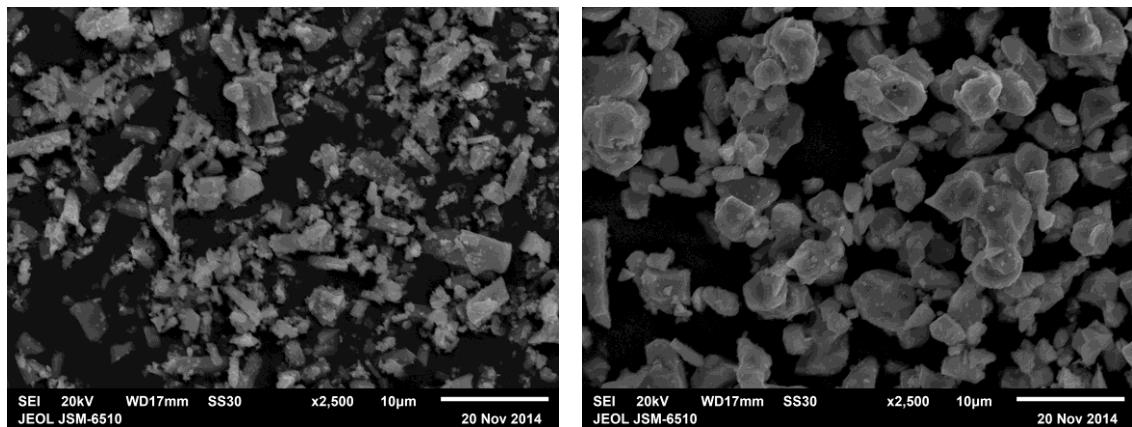


圖 3-46 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 藉燒結溫度 1250°C (左圖)與 1550°C (右圖)製備之樣品於掃描式電子顯微鏡 2500 倍下觀察之粒徑大小。

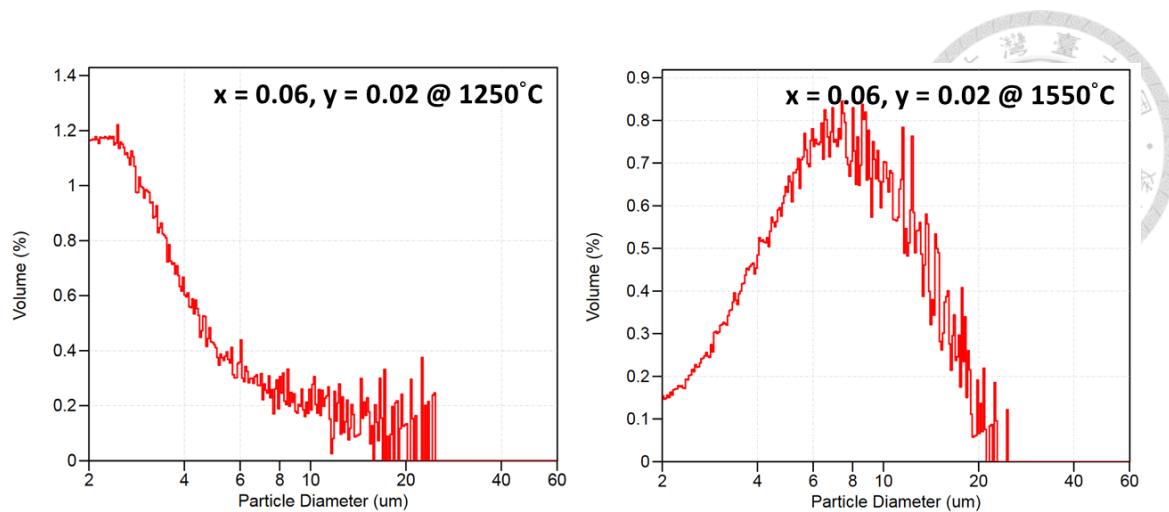


圖 3-47 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 藉燒結溫度 $1250^{\circ}C$ (左圖)與 $1550^{\circ}C$ (右圖)製備之樣品於粒徑分析儀測得之粒徑大小。

表 3-38 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 樣品於不同燒結溫度之粒徑大小 (μm)。

Sintering Temperature	d_{10}	d_{50} (mean)	d_{90}	Span
$1250^{\circ}C$	2.204	3.384	10.89	2.567
$1550^{\circ}C$	3.282	7.014	14.01	1.530

為比較此些樣品自 Cr^{3+} 至 Ni^{2+} 之能量轉移效率 (η_T)，以下述公式計算：

$$\eta_T = 1 - \frac{I_S}{I_0} \quad (式 3-8)$$

其中 I_S 為摻雜 Ni^{2+} 樣品之 Cr^{3+} 放射光強度， I_0 為無摻雜 Ni^{2+} 樣品之 Cr^{3+} 放射光強度，而為量化放射光之強度，故以其放射光效率計算，亦即將 I_S 視為摻雜 Ni^{2+} 樣品之 Cr^{3+} IQE，與 I_0 為無摻雜 Ni^{2+} 樣品之 Cr^{3+} IQE，其計算數值與比較圖如表 3-39、表 3-40 與圖 3-48。於圖 3-48 左側展示 $x = 0.02$ 與 $x = 0.06$ 兩系列調控 Ni^{2+} 濃度樣品

之能量轉移效率趨勢，可得兩者皆隨 Ni^{2+} 摻雜濃度之提升具較高能量轉移效率，且高鉻濃度樣品($x = 0.06$)具較高之能量轉移效率，可推論 C-band 之能量轉移效率較高。而圖 3-48 右側展示 IQE 最高之樣品 $x = 0.06, y = 0.02$ 隨燒結溫度改變所得之能量轉移效率，由圖得知隨溫度之提升可得較高數值，並於燒結溫度 1550°C 時達能量轉移效率 98%。然此提升之能量轉移效率並非代表其具較高 Ni^{2+} 放射效率，仍須考慮非輻射緩解之能量散失、濃度淬滅等因素方可斷定 Ni^{2+} 之放射 IQE。

表 3-39 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$ 不同樣品之能量轉移效率(η_T)。

y	0.005	0.01	0.015	0.02	0.03	0.04
$x = 0.02$	19.0%	57.2%	61.7%	77.2%	86.5%	93.6%
$x = 0.06$	47.1%	60.9%	79.4%	87.1%	94.3%	98.0%

表 3-40 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06, y = 0.02$ 樣品於不同燒結溫度下之能量轉移效率(η_T)。

Sintering Temperature	1250°C	1350°C	1450°C	1550°C
$x = 0.06, y = 0.02$	87.1%	95.8%	97.7%	98.3%

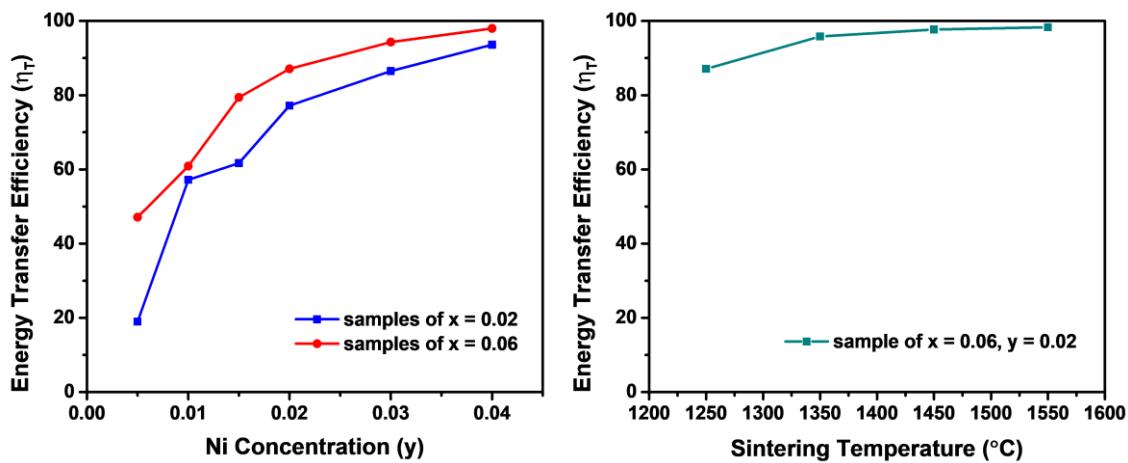


圖 3-48 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$ 不同樣品之能量轉移效率(η_T)比較圖。



3.2.3 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 融光粉之能量轉換機制

為瞭解此系列螢光粉之放光機制，須先瞭解 Ni^{2+} 吸收與放光機制，其具 $3d^8$ 電子，故須以 d^8 電子組態之田邊-菅野圖比對其能階分布，如圖 3-49 所示。 Ni^{2+} 單獨摻雜樣品之吸收光譜如圖 3-50，可於其中觀測兩主要吸收峰，峰值分別為 383 nm 之 $^3A_2(F) \rightarrow ^3T_1(P)$ 與 631 nm 之 $^3A_2(F) \rightarrow ^3T_1(F)$ 電子自旋允許躍遷，而位於約 445 nm 處之微弱吸收峰為 $^3A_2(F) \rightarrow ^1T_2(D)$ 電子自旋禁止躍遷。又此系列之共摻雜樣品藉 460 nm 藍光激發可得 Ni^{2+} 於 1000–1600 nm 之放光，然 Ni^{2+} 之激發光譜於 460 nm 處並無明顯吸收峰，故推論其藉鉻之能量轉換至鄰近能階，再以非輻射緩解至最低激發態後以 $^3T_1(F) \rightarrow ^3A_2(F)$ 電子躍遷放光。

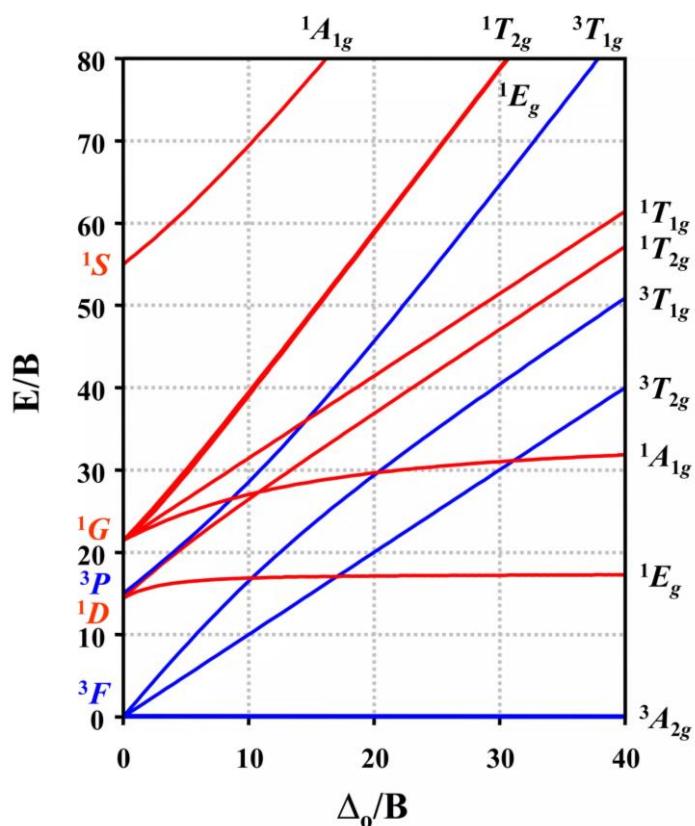


圖 3-49 d^8 電子組態之田邊-菅野圖。^[42]

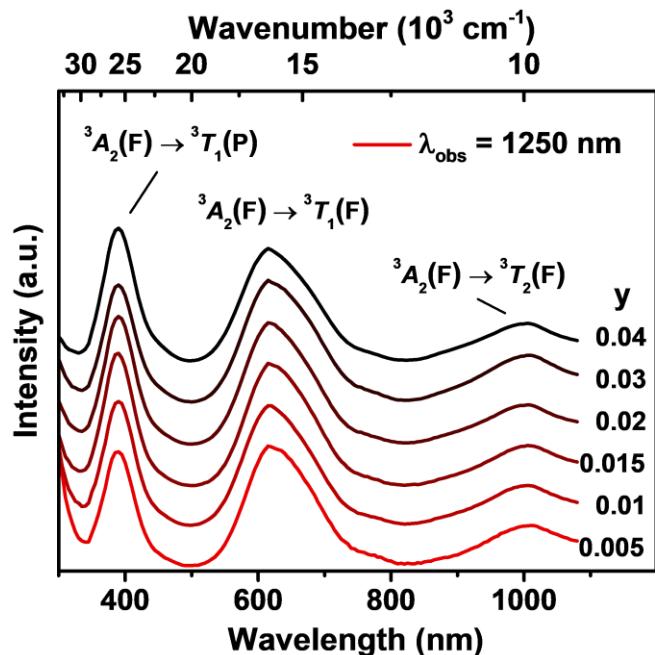


圖 3-50 $50 \text{ Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 系列樣品之激發光譜。

為瞭解此系統之能量轉移機制，疊合 Ni^{2+} 之激發光譜與 Cr^{3+} 之放射光譜如圖 3-51 所示，可得 Ni^{2+} 之激發光譜 ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_1(F)$ 能量與低濃度及高濃度 Cr^{3+} 之放射光譜部分重疊，亦為兩系統中之鉻離子 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃遷(R-band)與鉻離子對之 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 跃遷(N-band)可將能量轉移至 Ni^{2+} 系統能階中，分別如圖中藍色與綠色區域。而 Ni^{2+} 之激發光譜 ${}^3A_2(F) \rightarrow {}^3T_2(F)$ 能量可與高濃度 Cr^{3+} 之放射光譜 C-band 大面積重疊，如圖中黃色區域，亦即鉻離子團簇之 ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ 自旋允許躍遷能量與 Ni^{2+} 之最低激發態能量吻合。

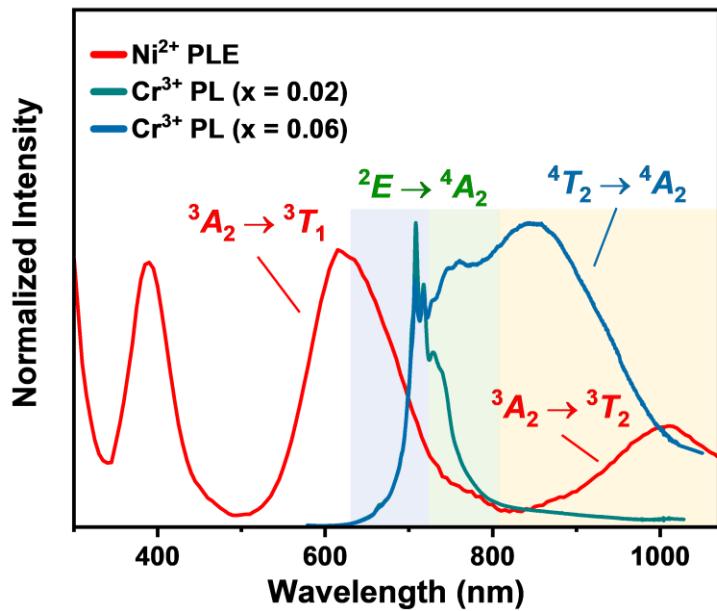


圖 3-51 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 系統中 Ni^{2+} 之激發與 Cr^{3+} 之放射疊合圖。

藉以上光譜之能量分析，繪製能量轉移示意圖如圖 3-52，可得系統中之 Cr^{3+} 受 420–460 nm 藍光激發後，鉻離子之 4T_2 能階如左側綠色實線繪製，高於自旋禁止之 2E 能階，故以最低激發態 2E 放射光子回至基態 4A_2 ，或將能量轉移至 Ni^{2+} 系統中之 3T_1 能階，再藉非輻射緩解至最低激發態 3T_2 能階後以光子形式放射出 1250 nm 紅外光回至 Ni^{2+} 基態 3A_2 。然藉鉻離子對與鉻離子團簇之放射光譜可得其能階如圖 3-52 中右側之青色實線所繪製，其可自 2E 4A_2 能階放射出 750 nm 之光子(N-band)與自 4T_2 4A_2 能階放射出 850 nm 之光子(C-band)使電子回至 Cr^{3+} 基態 4A_2 4A_2 ，或因其略高於 Ni^{2+} 之最低激發態 3T_2 能階，可將能量直接轉移至 Ni^{2+} 之第二激發態 3T_1 能階與最低激發態 3T_2 能階，並藉光子形式使電子回至基態 3A_2 能階。此藉鉻離子團簇促使之能量轉移不須經輻射緩解過程，故可降低能量損失使 Ni^{2+} 之放光效率優化。因過往文獻均著重於藉 Cr^{3+} 之放射光重疊 Ni^{2+} 之 $^3A_2(F) \rightarrow ^3T_1(F)$ 吸收譜，故無法突破較低之能量轉移效率與 Ni^{2+} 放光效率。

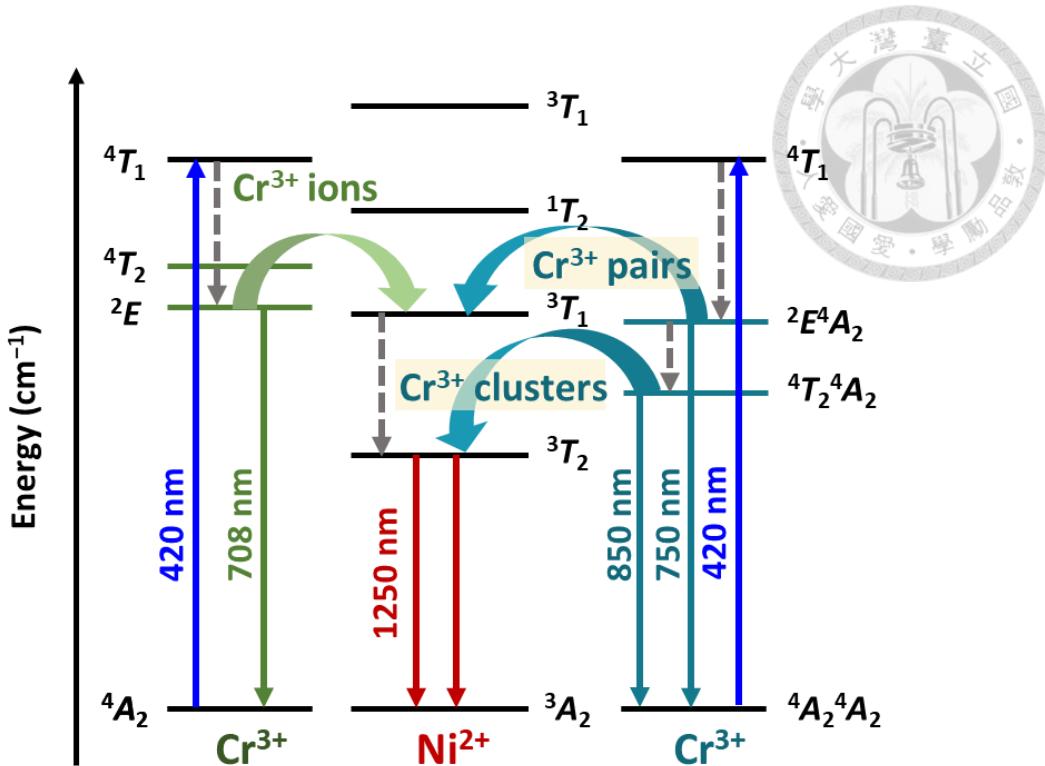


圖 3-52 Mg_{1-y}Ga_{2-x}O₄:xCr³⁺,yNi²⁺ 系統中能量轉移示意圖。

為瞭解系統中之 Cr³⁺–Cr³⁺作用力，藉電子順磁共振光譜觀察其隨 Cr³⁺與 Ni²⁺摻雜之變化。無摻雜 Ni²⁺ 之 $x = 0.02$ 與 $x = 0.06$ 樣品於室溫量測之電子順磁共振光譜如圖 3-53，其可觀察三條電子順磁共振訊號，涵蓋低與中等磁感應下測得自單一 Cr³⁺離子於八面體環境中之兩共振訊號與一 $g_{eff} = 1.98$ 之 Cr³⁺團簇共振訊號。於圖 3-51 右上插圖中可得於低溫量測其隨溫度之磁化率改變，確定此些單一 Cr³⁺離子具弱相互作用，而於較高溫狀態時可藉 Bleaney-Bowers 模型擬合證實 Cr³⁺團簇之存在。於圖中可得 Cr³⁺之環境對稱性不隨摻雜濃度改變，然訊號積分強度隨自旋數而改變，亦即隨 Cr³⁺之摻雜濃度提升，可得較強之電子順磁共振積分訊號。隨 Cr³⁺之摻雜濃度提升，亦可得 Cr³⁺團簇之訊號明顯提升，其提升比例遠大於單一 Cr³⁺離子之訊號，揭示高鉻濃度樣品傾向於誘發 Cr³⁺團簇之生成。

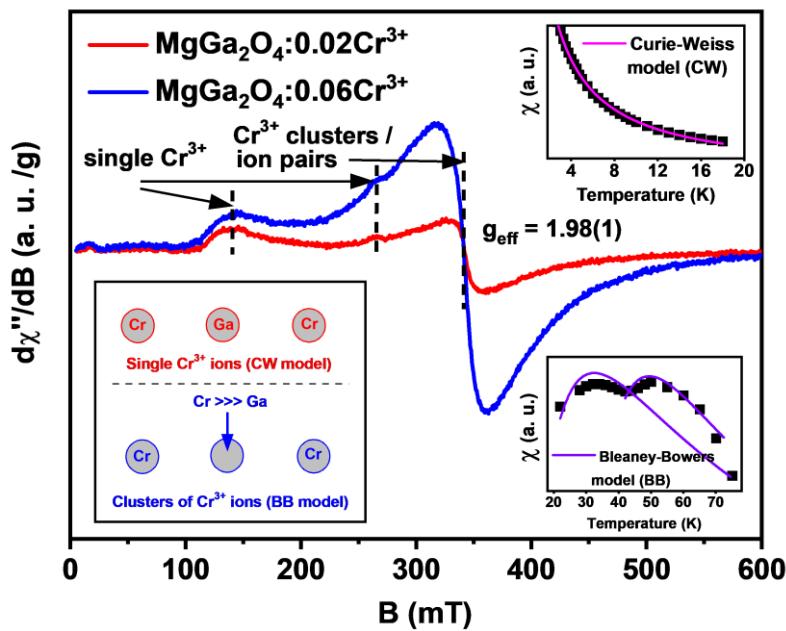


圖 3-53 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_2\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $\text{x} = 0.02$, $\text{y} = 0$ 與 $\text{x} = 0.06$, $\text{y} = 0$ 樣品於室溫量測之電子順磁共振光譜。

為瞭解 Ni^{2+} 於此系統之作用，首先量測純摻雜 Ni^{2+} 之樣品，然因 Ni^{2+} 之自旋數為 1，無法於室溫下進行量測，故於低溫 80 K 條件下測量，於圖 3-54 中得樣品 $\text{x} = 0$, $\text{y} = 0.04$ 之電子順磁共振光譜，且於右上插圖 $\text{x} = 0$, $\text{y} = 0.01\text{--}0.04$ 之電子順磁共振光譜比較圖，得其訊號隨 Ni^{2+} 之摻雜濃度提升而提升。於文獻中提及可於低溫電子順磁共振光譜 $g_{eff} \sim 2$ 處觀察一般因價態差導致晶格缺陷之訊號，然於此處無此訊號之產生，又比較 Ni^{2+} 於前驅物 NiO 之電子順磁共振光譜如圖中右下插圖，得於 NiO 中之 Ni^{2+} 具強相互作用力，與所測量之電子順磁共振光譜不同，故可推論 Ni^{2+} 取代之位置為同樣為二價之 Mg^{2+} 六配位環境。

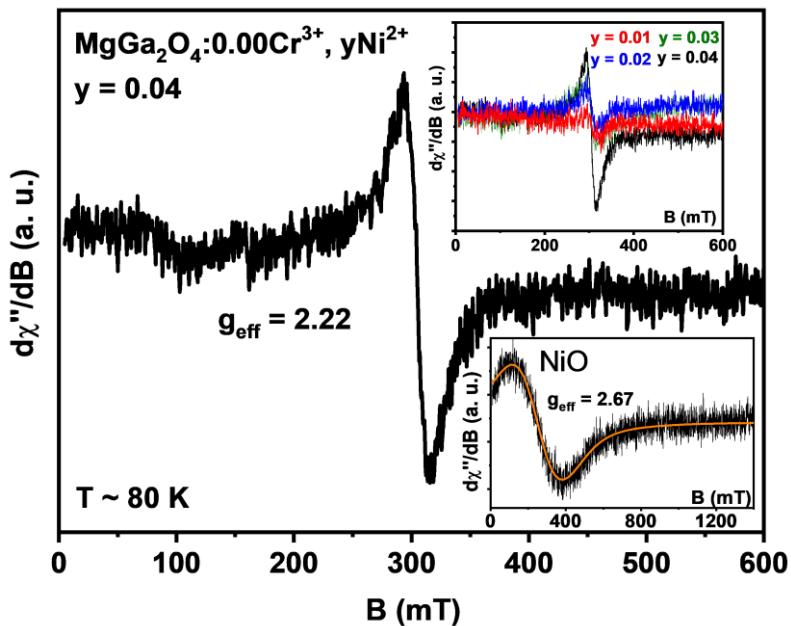


圖 3-54 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_2\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $\text{x} = 0$, $\text{y} = 0.01\text{--}0.04$ 樣品於 80 K 量測之電子順磁共振光譜。

於室溫下觀察兩系列樣品 $\text{x} = 0.02$, $\text{y} = 0.005\text{--}0.04$ 與 $\text{x} = 0.06$, $\text{y} = 0.005\text{--}0.04$ 之電子順磁共振光譜，分別如圖 3-55 與 3-56，如前述由 Ni^{2+} 之訊號無法於室溫量測，故此些訊號皆為 Cr^{3+} 之產生。於低鉻濃度樣品圖 3-55 中得強 Cr^{3+} 離子與 Cr^{3+} 離子團簇訊號，而於高鉻濃度樣品圖 3-54 中得明顯較強之 Cr^{3+} 離子團簇訊號，且於提升 Ni^{2+} 摻雜濃度時僅大幅降低 Cr^{3+} 離子團簇訊號而不影響 Cr^{3+} 離子訊號。然觀察未摻雜 Ni^{2+} 僅調控 Cr^{3+} 濃度之實驗，如圖 3-53，可得同樣為 Cr^{3+} 離子團簇訊號之遞減，其譜寬隨濃度而變化。於圖 3-55 與 3-56 中， Ni^{2+} 之存在僅改變 Cr^{3+} 離子團簇訊號而不改變其譜寬，故 Ni^{2+} 不存在與 Cr^{3+} 之相同環境，亦即 Ni^{2+} 僅取代於 Mg^{2+} 六配位環境中，且 Cr^{3+} 僅取代於 Ga^{3+} 六配位環境中。於圖 3-55 與 3-56 中之左下插圖可得不同強度之 Cr^{3+} 離子團簇訊號於晶格中之科學意義示意圖，揭示六配位環境中 Cr^{3+} 之摻雜濃度提升有助於 Cr^{3+} 離子團簇之生成，並伴隨多種相互作用力。

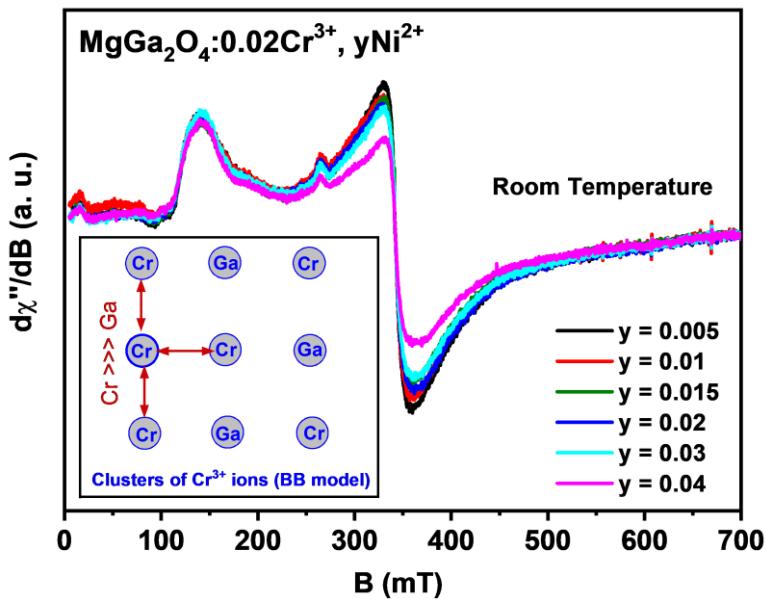


圖 3-55 Mg_{1-y}Ga_{2-x}O₄:xCr³⁺,yNi²⁺, x = 0.02, y = 0.01–0.04 系列樣品於室溫下量測之電子順磁共振光譜。

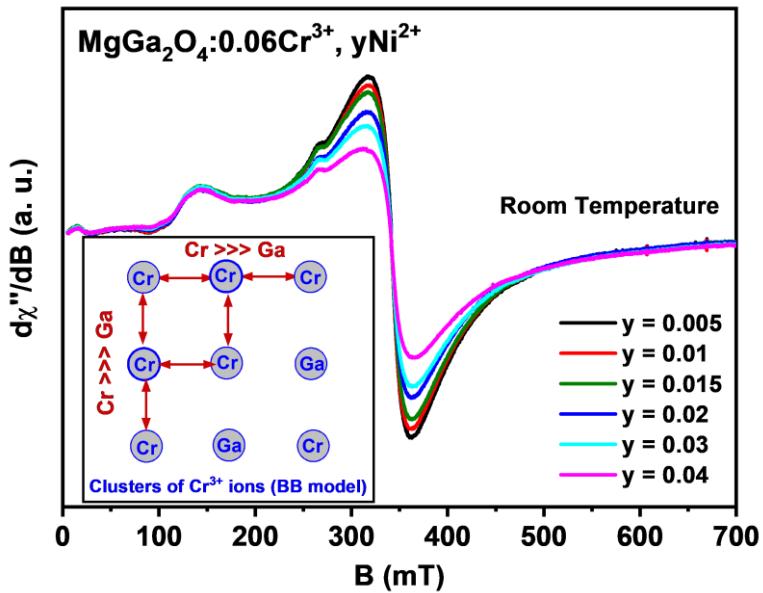


圖 3-56 Mg_{1-y}Ga_{2-x}O₄:xCr³⁺,yNi²⁺, x = 0.06, y = 0.01–0.04 系列樣品於室溫下量測之電子順磁共振光譜。

為同時觀測 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 之電子順磁共振光譜，於 80 K 環境下觀測兩系列樣品之電子順磁共振光譜，如圖 3-57。於圖中除可得前述之 Cr^{3+} 離子與 Cr^{3+} 離子團簇訊號，兩額外訊號分別為 $g_{eff} = 2.22$ 處前述之 Ni^{2+} 離子訊號與 $g_{eff} = 1.83$ 處之 $\text{Cr}^{3+}-\text{Ni}^{2+}$ 離子對訊號，揭示此系統存在 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 之相互作用力，可解釋此系統之超高能量轉移效率。於圖 3-57 左下插圖中可得 Ni^{2+} 之摻雜濃度不改變 Cr^{3+} 離子之訊號，而影響 Cr^{3+} 離子團簇之訊號。然 Ni^{2+} 僅取代於 Mg^{2+} 六配位環境不應影響 Cr^{3+} 離子團簇之生成，故推論此為 Ni^{2+} 與 Cr^{3+} 電子順磁共振光譜訊號之疊加。由 Ni^{2+} 離子之訊號與 $\text{Cr}^{3+}-\text{Ni}^{2+}$ 離子對之訊號分別於 Cr^{3+} 離子團簇訊號之左右兩側，且 Ni^{2+} 離子訊號之負值吻合 Cr^{3+} 離子團簇訊號之正值， $\text{Cr}^{3+}-\text{Ni}^{2+}$ 離子對訊號之正值吻合 Cr^{3+} 離子團簇訊號之負值，故可造成看似 Cr^{3+} 離子團簇量降低之圖譜。

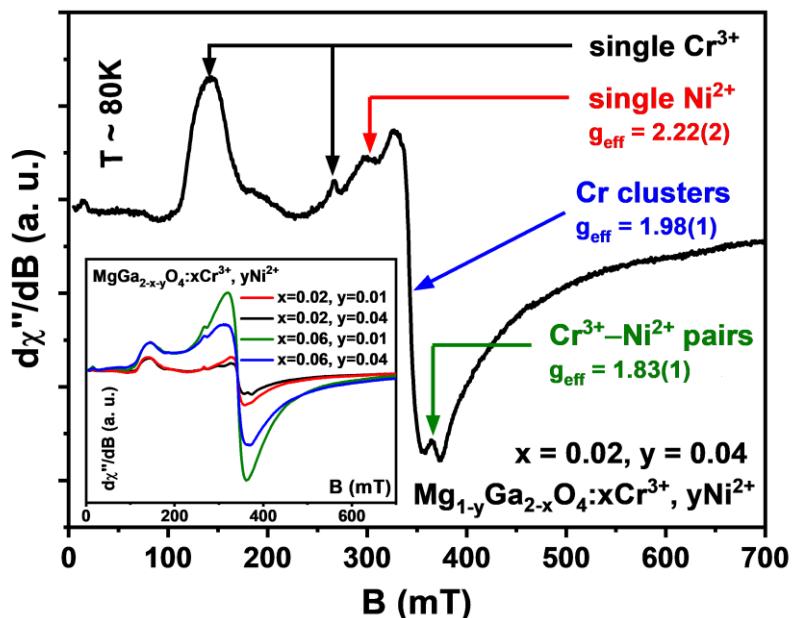


圖 3-57 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$ 系列樣品於 80 K 量測之電子順磁共振光譜。

為瞭解各放光中心之衰變時間，分別量測 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 於室溫下之衰變光譜。兩系列樣品之 Cr^{3+} 放光皆為多指數型函數，故藉前述式 2-13 計算其平均衰變時間，

並作圖如圖 3-58 左側。於圖中可得低鉻濃度樣品之衰變時間明顯較高鉻濃度樣品長，此揭示低鉻濃度樣品($x = 0.02$)具較高機率之自旋禁止 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 跃遷。又高鉻濃度樣品亦具自旋禁止 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 跃遷，其可於系統內將能量轉移至衰變時間較短之團簇 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 跃遷，故可得顯著之平均衰變時間差距。兩系列樣品皆隨 Ni^{2+} 摻雜濃度之提升得遞減之衰變時間，此可表示能量轉移效率之提升。

而兩系列樣品之 Ni^{2+} 放光皆為單指數型函數，表示其於均質環境中放光，故藉以下公式擬合：

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{式 3-9})$$

其中 $I(t)$ 為該時間(t)之放光強度， I_0 為初始放光強度， τ 為衰變時間。經計算後之衰變時間如圖 3-58 右側，可得衰變時間最短之樣品為未摻雜 Cr^{3+} 之樣品，且衰變時間隨 Cr^{3+} 摻雜濃度提升而明顯增加，其原因為 $x = 0.02$ 與 $x = 0.06$ 系列樣品之 Ni^{2+} 皆激發自 Cr^{3+} 之能量轉移。所有樣品皆隨 Ni^{2+} 摻雜濃度之提升具遞減之衰變時間，可視為放光中心濃度提升造成之濃度淬滅結果。

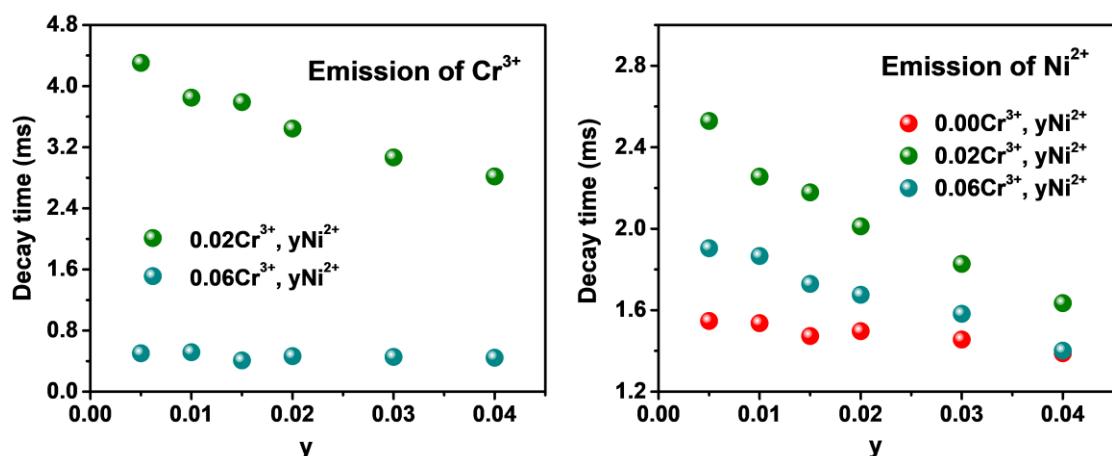


圖 3-58 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$ 系統中之 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 平均衰變時間。



3.2.4 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉之熱特性

因螢光粉應用於光轉光材料如 pc-LEDs 中將於高溫環境(約 350–400 K)下工作，故量測其於常壓下之變溫光譜。其中分別選擇低鉻濃度與高鉻濃度放光效率最佳之樣品 $x = 0.02, y = 0.03$ 與 $x = 0.06, y = 0.02$ 量測 100–450 K 之光譜，其結果分別如圖 3-59 左側與右側所示。可得隨溫度提升，兩樣品放光位置無明顯變化，然其放光強度皆下降，而其半高寬經計算後作圖如圖 3-60，可得兩系列樣品隨溫度上升放射光譜增寬之幅度相似，僅高鉻濃度樣品之變化略為顯著。

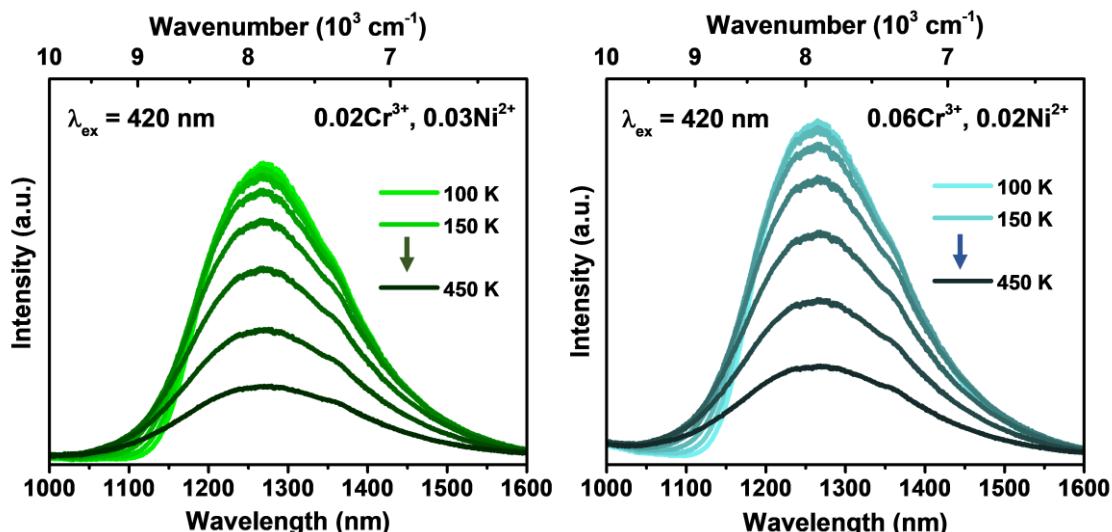


圖 3-59 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$ 樣品 $x = 0.02, y = 0.03$ (左)與 $x = 0.06, y = 0.02$ (右)之變溫光譜圖。

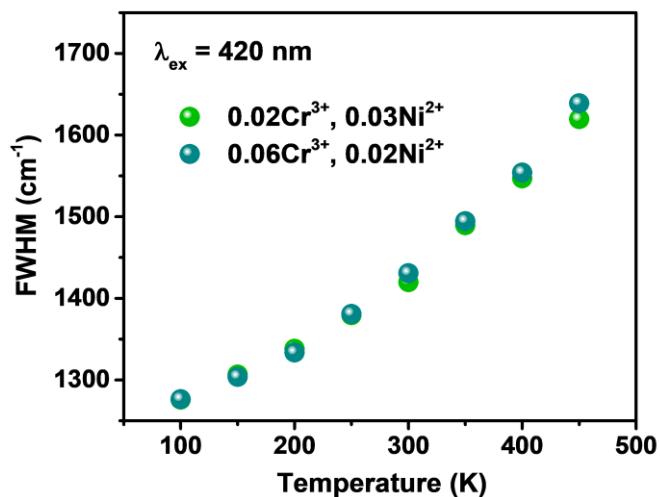


圖 3-60 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 樣品 $x = 0.02, y = 0.03$ 與 $x = 0.06, y = 0.02$ 隨溫度變化之放射譜半高寬(FWHM)。

$x = 0.02, y = 0.03$ 與 $x = 0.06, y = 0.02$ 樣品隨溫度變化之積分放光強度如圖 3-61，得其放光強度自 100 K 穩定至 250 K，而後呈指數型遞減。藉式 2-14 擬合得活化能 E_A 如圖中所示，可得高鉻濃度樣品之熱特性略劣於低鉻濃度樣品。隨溫度變化之衰變時間經計算後亦如圖中圓圈所示，可得其與放光強度不具直接關係。

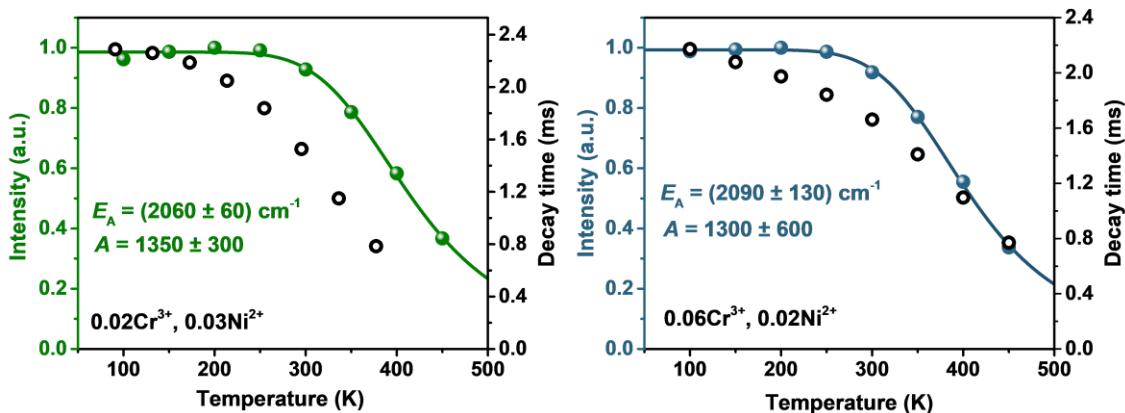


圖 3-61 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 樣品 $x = 0.02, y = 0.03$ 與 $x = 0.06, y = 0.02$ 隨溫度變化之積分放光強度與衰變時間。



3.2.5 $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉之實際應用

為瞭解此系列樣品實際應用之潛力，故以 LED 封裝測試其輸出功率，並選擇低鉻濃度與高鉻濃度放光效率最佳之樣品測試。將 $\text{Mg}_{0.97}\text{Ga}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Cr}^{3+},0.03\text{Ni}^{2+}$ 與 $\text{Mg}_{0.98}\text{Ga}_{1.94}\text{O}_4:0.06\text{Cr}^{3+},0.02\text{Ni}^{2+}$ ($x = 0.02, y = 0.03$ 與 $x = 0.06, y = 0.02$ 之樣品) 螢光粉覆蓋於可放出 452 nm 光源之藍光 LED 晶片，其外觀分別如圖 3-62 與圖 3-63 左側，而其通電後之外觀分別如圖 3-62 與圖 3-63 右側。封裝於 LED 內之螢光粉放射光譜涵蓋 600–1600 nm 區間，由兩放射峰組合而成，為 600–1000 nm 之 Cr^{3+} 放射與 1000–1600 nm 之 Ni^{2+} 放射，其放射光譜分別如圖 3-64 左側與右側。為瞭解樣品於近紅外光一區與二區之功率，分別對此兩區間進行變電流實驗，結果如圖 3-65 與表 3-41。於 350 mA 之驅動電流下， $x = 0.02, y = 0.03$ 與 $x = 0.06, y = 0.02$ 樣品於近紅外光一區波段分別可得 3.03 與 0.97 mW 之輻射輸出，而於近紅外光二區波段下分別得 3.87 與 4.95 mW 之輻射輸出。然於近紅外光二區波段之變電流曲線圖中可得 $\text{Mg}_{0.97}\text{Ga}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Cr}^{3+},0.03\text{Ni}^{2+}$ 與 $\text{Mg}_{0.98}\text{Ga}_{1.94}\text{O}_4:0.06\text{Cr}^{3+},0.02\text{Ni}^{2+}$ 樣品之功率分別於 300 與 250 mA 得最高功率 4.01 與 5.05 mW，高於此之電流因飽和而使功率下降。



圖 3-62 $\text{Mg}_{0.97}\text{Ga}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Cr}^{3+},0.03\text{Ni}^{2+}$ 螢光粉之 LED 封裝測試，未通電(左圖)與通電後(右圖)之外觀比較圖(2.8 mm × 3.5 mm 之藍光晶片)。

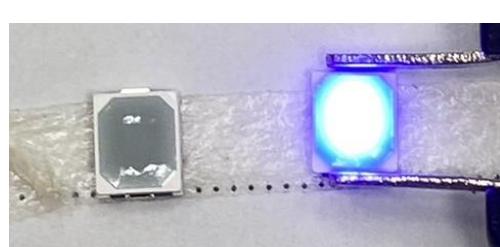


圖 3-63 $\text{Mg}_{0.98}\text{Ga}_{1.94}\text{O}_4:0.06\text{Cr}^{3+},0.02\text{Ni}^{2+}$ 融光粉之 LED 封裝測試，未通電(左圖)與通電後(右圖)之外觀比較圖(2.8 mm \times 3.5 mm 之藍光晶片)。

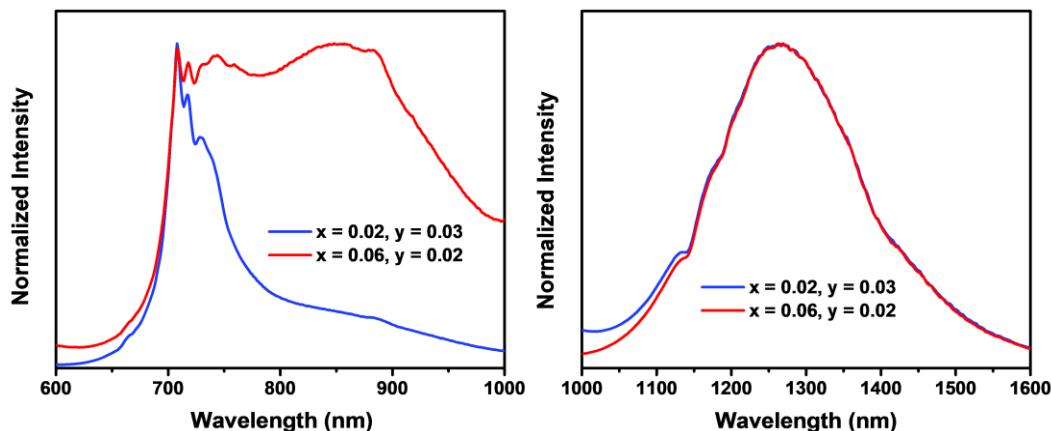


圖 3-64 $\text{Mg}_{0.97}\text{Ga}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Cr}^{3+},0.03\text{Ni}^{2+}$ 與 $\text{Mg}_{0.98}\text{Ga}_{1.94}\text{O}_4:0.06\text{Cr}^{3+},0.02\text{Ni}^{2+}$ 發光二極體封裝測試之放射光譜。

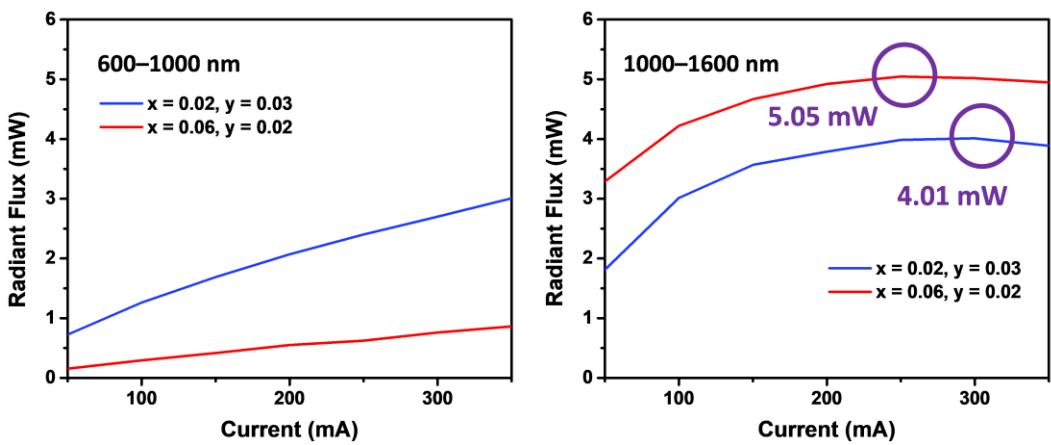


圖 3-65 $\text{Mg}_{0.97}\text{Ga}_{1.98}\text{O}_4:0.02\text{Cr}^{3+},0.03\text{Ni}^{2+}$ 與 $\text{Mg}_{0.98}\text{Ga}_{1.94}\text{O}_4:0.06\text{Cr}^{3+},0.02\text{Ni}^{2+}$ 發光二極體封裝樣品之變電流曲線圖。

表 3-41 $Mg_{0.97}Ga_{1.98}O_4:0.02Cr^{3+},0.03Ni^{2+}$ 與 $Mg_{0.98}Ga_{1.94}O_4:0.06Cr^{3+},0.02Ni^{2+}$ 融光粉之 LED 封裝測試數據。

Sample	Current	Weight	Peak Position		FWHM		Radiant Flux	
			NIR-I		NIR-II		NIR-I	NIR-II
			708 nm	1269 nm	66 nm	225 nm	3.03 mW	3.87 mW
$x = 0.02,$ $y = 0.03$	350 mA	50%						
$x = 0.06,$ $y = 0.02$	350 mA	50%	856 nm	1269 nm	250 nm	224 nm	0.97 mW	4.95 mW

第四章 結論

本研究藉陽離子取代法優化近紅外光一區 $Ga_{2-x}(Al_{0.68}In_{0.32})_xO_3:Cr^{3+}$ 融光粉與近紅外光二區 $Mg_{1-y}Ga_{2-x}O_4:xCr^{3+},yNi^{2+}$ 融光粉。第一部分致力於探討近紅外光一區融光粉放射光譜之寬化以利實際應用，故藉 $(Al_{0.68}In_{0.32})^{3+}$ 比例之陽離子取代主結構 Ga_2O_3 中半徑相同之 Ga^{3+} 陽離子，欲增加結構之亂度以提升電子-聲子耦合效應，使結構中之 Cr^{3+} 放射譜增寬。藉 X 光與中子繞射數據搭配結構精修分析結構可得 In^{3+} 隨取代含量之增加更偏好取代主結構中之六配位 Ga_2 環境，使原亦傾向取代於 Ga_2 之 Al^{3+} 被迫分散至四配位 Ga_1 環境中，此導致量化結構亂度之參數 σ 上升，亦可使電子-聲子耦合效應提升，且與相對應之放射譜半高寬成正相關。此系列之取代終點 $x = 0.8$ 樣品具 148 nm 之半高寬，並於增寬之放射譜維持 IQE 約 80%。然因電子-聲子耦合效應之提升，其熱特性隨取代之增加而遞減，於變溫光譜積分強度之衰變計算得遞減之活化能，亦為於較低溫狀態時即發生熱淬滅現象。又因其結構中之亂度提升，隨取代之增加於壓力較為敏感，於特定壓力下誘發不可逆之相變，主結構自 β - Ga_2O_3 轉變為 α - Ga_2O_3 ，並意外揭示其更加寬化之光譜，於取代終點 $x = 0.8$ 樣品可得半高寬為 193 nm 之放射譜，且 α - Ga_2O_3 相對 β 相樣品具更高之壓力穩定性，不再受高壓環境誘發相變。然於鑽石鈷中誘發轉變之 α - Ga_2O_3 樣品量不足以進行 LED 封裝測試，故以 β - $Ga_{1.18}(Al_{0.544}In_{0.256})_xO_3:0.02Cr^{3+}$ 樣品進行 LED 封裝，並可於 350 mA 電流條件下得 68.8 mW 之輸出功率，展示其實際應用。

本研究第二部分致力於提升近紅外光二區融光粉之放光效率以利實際應用，故於部分尖晶石結構 $MgGa_2O_4$ 中共摻雜 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 兩放光中心，盼其藉能量轉移之機制將藍光 LED 能量轉移至 Ni^{2+} 系統中並放射二區近紅外光。於調控 Cr^{3+} 濃度時揭示其光譜隨摻雜濃度變化，並於高濃度時誘發團簇形成而放射寬譜於近紅外光一區處，與低鉻摻雜濃度放射之線光譜截然不同，故挑選內部量子效率皆為

99% 之 $x = 0.02$ 與 $x = 0.06$ 樣品分別進行低鉻濃度與高鉻濃度能量轉移至 Ni^{2+} 之實驗。於 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.02$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 之低鉻濃度系列中，藉 y 調控不同濃度之 Ni^{2+} ，可成功於 1000–1650 nm 區間觀察 Ni^{2+} 之放射光譜，並於 $x = 0.02$, $y = 0.03$ 之樣品得最高內部量子效率 67%。而於 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.005\text{--}0.04$ 之高鉻濃度系列中，藉 y 調控不同濃度之 Ni^{2+} ，亦可於 1000–1650 nm 區間觀察 Ni^{2+} 之放射光譜，並於 $x = 0.06$, $y = 0.02$ 之樣品得最高內部量子效率 79%。藉燒結溫度之調控優化此 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 螢光粉得放光效率最佳樣品，其於近紅外二區之內部量子效率達 97%，為現今文獻之最高紀錄。藉光譜疊合與能量之計算，可得鉻離子與鉻離子對之 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 放射光譜與 Ni^{2+} 自基態躍遷至第二激發態能量相似，且鉻離子團簇之 $^4T_2 \rightarrow ^4A_2$ 放射光譜與 Ni^{2+} 自基態躍遷至第一激發態能量相似，故可進行有效能量轉移。又於電子順磁共振光譜中得知系統內可同時觀察 Cr^{3+} 離子訊號、 Cr^{3+} 離子對訊號、 Cr^{3+} 離子團簇訊號與 $\text{Cr}^{3+}\text{--}\text{Ni}^{2+}$ 作用訊號，解釋此系列螢光粉具高能量轉移效率之原因。此特殊能量轉移機制尚未於文獻中探討，故此為 $\text{Cr}^{3+}\text{--}\text{Ni}^{2+}$ 能量轉移系統中相當重大之突破。然因其熱特性較差，導致 LED 於封裝測試中，於 250 mA 電流條件下僅可得 5.05 mW 之輸出功率。

本研究藉由陽離子取代法優化近紅外光一區 $\text{Ga}_{2-x}(\text{Al}_{0.68}\text{In}_{0.32})_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 螢光粉與近紅外光二區 $\text{Mg}_{1-y}\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4:\text{xCr}^{3+},\text{yNi}^{2+}$ 螢光粉，前者藉陽離子取代增加結構中之亂度以提升電子–聲子耦合效應以利其涵蓋 650–1000 nm 近紅外光一區視窗，後者則藉共摻雜 Cr^{3+} 與 Ni^{2+} 兩放光中心探討其能量轉移之形式，並藉 Cr^{3+} 離子團簇之誘發使放射效率達目前最高紀錄 97%。

參考文獻



- [1] De Broglie, L. Waves and Quanta. *Nature* **1923**, *112*, 540.
- [2] Nogues, G.; Rauschenbeutel, A.; Osnaghi, S.; Brune, M.; Raimond, J. M.; Haroche, S. Seeing a Single Photon without Destroying It. *Nature* **1999**, *400*, 239–242.
- [3] Browne, M. *Schaum's Outline of Physics for Engineering and Science*; McGraw-Hill Education, 2013.
- [4] Uzan, J. P.; Leclercq, B.; Mizon, B. *The Natural Laws of the Universe: Understanding Fundamental Constants*; Praxis: New York, NY, 2008.
- [5] Sliney, D. What Is Light? The Visible Spectrum and Beyond. *Eye* **2016**, *30*, 222–229.
- [6] Hemmer, E.; Benayas, A.; Légaré, F.; Vetrone, F. Exploiting the Biological Windows: Current Perspectives on Fluorescent Bioprobes Emitting above 1000 nm. *Nanoscale Horiz.* **2016**, *1*, 168–184.
- [7] Wang, C.; Wang, X.; Zhou, Y.; Zhang, S.; Li, C.; Hu, D.; Xu, L.; Jiao, H. An Ultra-Broadband Near-Infrared Cr³⁺-Activated Gallogermanate Mg₃Ga₂GeO₈ Phosphor as Light Sources for Food Analysis. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2019**, *1*, 1046–1053.
- [8] Zhang, L.; Wang, D.; Hao, Z.; Zhang, X.; Pan, G. H.; Wu, H.; Zhang, J. Cr³⁺-Doped Broadband NIR Garnet Phosphor with Enhanced Luminescence and Its Application in NIR Spectroscopy. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900185.
- [9] Fang, M. H.; De Guzman, G. N. A.; Bao, Z.; Majewska, N.; Mahlik, S.; Grinberg, M.; Leniec, G.; Kaczmarek, S. M.; Yang, C. W.; Lu, K. M.; Sheu, H. S.; Hu, S. F.; Liu, R. S. Ultra-High-Efficiency Near-Infrared Ga₂O₃:Cr³⁺ Phosphor and Controlling of Phytochrome. *J. Mater. Chem. C.* **2020**, *8*, 11013–11017.



[10] Zhu, S.; Yung, B. C.; Chandra, S.; Niu, G.; Antaris, A. L.; Chen, X. Near-Infrared-II (NIR-II) Bioimaging via Off-Peak NIR-I Fluorescence Emission. *Theranostics* **2018**, *8*, 4141.

[11] Liu, B. M.; Guo, X. X.; Huang, L.; Zhou, R. F.; Zou, R.; Ma, C. G.; Wang, J. A Super-Broadband NIR Dual-Emitting $Mg_2SnO_4:Cr^{3+},Ni^{2+}$ Phosphor for Ratiometric Phosphor-Converted NIR Light Source Applications. *Adv. Mater. Technol.* **2022**, 2201181.

[12] Li, C.; Chen, G.; Zhang, Y.; Wu, F.; Wang, Q. Advanced Fluorescence Imaging Technology in the Near-Infrared-II Window for Biomedical Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14789–14804.

[13] McKittrick, J.; Shea-Rohwer, L. E. Down Conversion Materials for Solid-State Lighting. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *97*, 1327–1352.

[14] Shinde, K. N.; Dhoble, S.; Swart, H.; Park, K. *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*; Springer Science & Business Media, 2012.

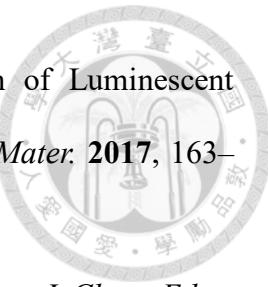
[15] Nakamura, S. Zn-Doped Ingan Growth and Ingan/Algan Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes. *J. Cryst. Growth* **1994**, *145*, 911–917.

[16] Shionoya, S.; Yen, W. M.; Yamamoto, H. *Phosphor Handbook*; CRC press, 2018.

[17] Cao, R.; Peng, M.; Qiu, J. Photoluminescence of Bi^{2+} -Doped $BaSO_4$ as a Red Phosphor for White LEDs. *Opt. Express* **2012**, *20*, A977–A983.

[18] Liu, B. M.; Gu, S. M.; Huang, L.; Zhou, R. F.; Zhou, Z.; Ma, C. G.; Zou, R.; Wang, J. Ultra-Broadband and High-Efficiency Phosphors to Brighten NIR-II Light Source Applications. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 101078.

[19] Ropp, R. C. *Luminescence and the Solid State*; Elsevier, 2013.



[20] Halappa, P.; Shivakumara, C. Synthesis and Characterization of Luminescent $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{Sm}^{3+}$ Polymer Nanocomposites. *Trends Appl. Adv. Polym. Mater.* **2017**, 163–189.

[21] Jaffé, H. H.; Miller, A. L. The Fates of Electronic Excitation Energy. *J. Chem. Educ.* **1966**, 43, 469.

[22] Schweizer, T.; Kubach, H.; Koch, T. Investigations to Characterize the Interactions of Light Radiation, Engine Operating Media and Fluorescence Tracers for the Use of Qualitative Light-Induced Fluorescence in Engine Systems. *Automot. Engine Technol.* **2021**, 6, 275–287.

[23] Lax, M. The Franck–Condon Principle and Its Application to Crystals. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1752–1760.

[24] Coolidge, A. S.; James, H. M.; Present, R. D. A Study of the Franck–Condon Principle. *J. Chem. Phys.* **1936**, 4, 193–211.

[25] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer New York, NY, 2006.

[26] Gispert, J. R. *Coordination Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

[27] Kitai, A. *Luminescent Materials and Applications*; John Wiley & Sons, 2008.

[28] De Jong, M.; Seijo, L.; Meijerink, A.; Rabouw, F. T. Resolving the Ambiguity in the Relation between Stokes Shift and Huang–Rhys Parameter. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 16959–16969.

[29] Dreyer, C. E.; Stengel, M.; Vanderbilt, D. Current-Density Implementation for Calculating Flexoelectric Coefficients. *Phys. Rev. B* **2018**, 98, 075153.

[30] Zhao, F.; Song, Z.; Liu, Q. Advances in Chromium-Activated Phosphors for Near-Infrared Light Sources. *Laser Photonics Rev.* **2022**, 16, 2200380.



[31] Kong, L.; Liu, Y.; Dong, L.; Zhang, L.; Qiao, L.; Wang, W.; You, H. Near-Infrared Emission of $\text{CaAl}_6\text{Ga}_6\text{O}_{19}:\text{Cr}^{3+},\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, Nd , and Er) Via Energy Transfer for C-Si Solar Cells. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 8791–8798.

[32] Yang, Z.; Zhao, Y.; Zhou, Y.; Qiao, J.; Chuang, Y. C.; Molokeev, M. S.; Xia, Z. Giant Red-Shifted Emission in $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Y}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor toward Broadband Near-Infrared Luminescence. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2103927.

[33] Park, J. Y.; Joo, J. S.; Yang, H. K.; Kwak, M. Deep Red-Emitting $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}:\text{Mn}^{4+}$ Phosphors for WLED Applications. *J. Alloys Compd.* **2017**, *714*, 390–396.

[34] Griffith, J. S.; Orgel, L. E. Ligand-Field Theory. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1957**, *11*, 381–393.

[35] Wang, X.; Wang, Z.; Zheng, M.; Cui, J.; Yao, Y.; Cao, L.; Zhang, M.; Yang, Z.; Suo, H.; Li, P. A Dual-Excited and Dual Near-Infrared Emission Phosphor $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Cr}^{3+},\text{Cr}^{4+}$ with a Super Broad Band for Biological Detection. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 311–322.

[36] Yuan, S.; Mu, Z.; Lou, L.; Zhao, S.; Zhu, D.; Wu, F. Broadband NIR-II Phosphors with Cr^{4+} Single Activated Centers Based on Special Crystal Structure for Nondestructive Analysis. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 26884–26893.

[37] Cai, H.; Liu, S.; Song, Z.; Liu, Q. Tuning Luminescence from NIR-I to NIR-II in Cr^{3+} -Doped Olivine Phosphors for Nondestructive Analysis. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 5469–5477.

[38] Zhong, J.; Zhuo, Y.; Du, F.; Zhang, H.; Zhao, W.; You, S.; Brgoch, J. Efficient Broadband Near-Infrared Emission in the $\text{GaTaO}_4:\text{Cr}^{3+}$ Phosphor. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*, 2101800.



[39] Zhou, H.; Cai, H.; Zhao, J.; Song, Z.; Liu, Q. Crystallographic Control for Cr⁴⁺ Activators toward Efficient NIR-II Luminescence. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 1912–1919.

[40] Zhang, Q.; Liu, D.; Wang, Z.; Dang, P.; Lian, H.; Li, G.; Lin, J. LaMgGa₁₁O₁₉:Cr³⁺, Ni²⁺ as Blue-Light Excitable Near-Infrared Luminescent Materials with Ultra-Wide Emission and High External Quantum Efficiency. *Adv. Opt. Mater.* **2023**, *2202478*.

[41] Yuan, L.; Jin, Y.; Wu, H.; Deng, K.; Qu, B.; Chen, L.; Hu, Y.; Liu, R. S. Ni²⁺-Doped Garnet Solid-Solution Phosphor-Converted Broadband Shortwave Infrared Light-Emitting Diodes toward Spectroscopy Application. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 4265–4275.

[42] Atkins, P.; Overton, T. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*; Oxford University Press, USA, 2010.

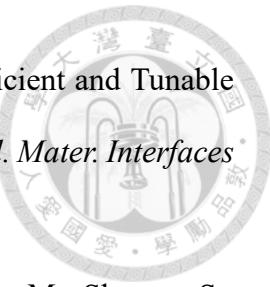
[43] Racah, G. Theory of Complex Spectra. II. *Phys. Rev.* **1942**, *62*, 438.

[44] Tanabe, Y.; Sugano, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions II. *J. Phys. Soc. Japan* **1954**, *9*, 766–779.

[45] Tanabe, Y.; Sugano, S. On the Absorption Spectra of Complex Ions III: The Calculation of the Crystalline Field Strength. *J. Phys. Soc. Japan* **1956**, *11*, 864–877.

[46] Schlapp, R.; Penney, W. G. Influence of Crystalline Fields on the Susceptibilities of Salts of Paramagnetic Ions. II. The Iron Group, Especially Ni, Cr and Co. *Phys. Rev.* **1932**, *42*, 666.

[47] Fang, M. H.; Chen, K. C.; Majewska, N.; Lesniewski, T.; Mahlik, S.; Leniec, G.; Kaczmarek, S. M.; Yang, C. W.; Lu, K. M.; Sheu, H. S.; Liu, R. S. Hidden Structural Evolution and Bond Valence Control in Near-Infrared Phosphors for Light-Emitting Diodes. *ACS Energy Lett.* **2020**, *6*, 109–114.



[48] Zhong, J.; Zhuo, Y.; Du, F.; Zhang, H.; Zhao, W.; Brgoch, J. Efficient and Tunable Luminescence in $\text{Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ for Near-Infrared Imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 31835–31842.

[49] Som, S.; Kunti, A.; Kumar, V.; Kumar, V.; Dutta, S.; Chowdhury, M.; Sharma, S.; Terblans, J.; Swart, H. Defect Correlated Fluorescent Quenching and Electron Phonon Coupling in the Spectral Transition of Eu^{3+} in CaTiO_3 for Red Emission in Display Application. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 193101.

[50] Chen, J.; Liu, Y.; Fang, M.; Huang, Z. Luminescence Properties and Energy Transfer of Eu/Mn-Coactivated $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ as a Potential Phosphor for White-Light LEDs. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11396–11403.

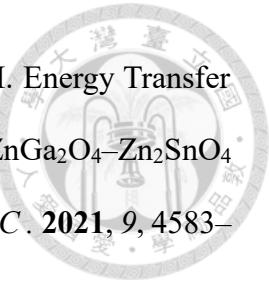
[51] Yang, W. J.; Luo, L.; Chen, T. M.; Wang, N. S. Luminescence and Energy Transfer of Eu-and Mn-Coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as a Potential Phosphor for White-Light UVLED. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3883–3888.

[52] Chen, H.; Wang, Y. $\text{Sr}_2\text{LiScB}_4\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$: A Green-Emitting Phosphor with High Energy Transfer Efficiency and Stability for LEDs and FEDs. *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 7440–7452.

[53] Bosze, E.; Hirata, G.; Shea-Rohwer, L.; McKittrick, J. Improving the Efficiency of a Blue-Emitting Phosphor by an Energy Transfer from Gd^{3+} to Ce^{3+} . *J. Lumin.* **2003**, *104*, 47–54.

[54] Wang, L.; Zhang, X.; Hao, Z.; Luo, Y.; Zhang, J.; Wang, X. J. Interionic Energy Transfer in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},\text{Pr}^{3+}$ Phosphor. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 93515.

[55] Miao, S.; Liang, Y.; Zhang, Y.; Chen, D.; Wang, X. J. Blue Led-Pumped Broadband Short-Wave Infrared Emitter Based on $\text{LiMgPO}_4:\text{Cr}^{3+},\text{Ni}^{2+}$ Phosphor. *Adv. Mater. Technol.* **2022**, *7*, 2200320.



[56] Wang, C.; Zhang, Y.; Han, X.; Hu, D.; He, D.; Wang, X.; Jiao, H. Energy Transfer Enhanced Broadband Near-Infrared Phosphors: $\text{Cr}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ Activated $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{--Zn}_2\text{SnO}_4$ Solid Solutions for the Second NIR Window Imaging. *J. Mater. Chem. C.* **2021**, *9*, 4583–4590.

[57] Chang, C.; Xu, J.; Jiang, L.; Mao, D.; Ying, W. Luminescence of Long-Lasting $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ Phosphor by Co-Precipitation Method. *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *98*, 509–513.

[58] Huang, L.; Zhu, Y.; Zhang, X.; Zou, R.; Pan, F.; Wang, J.; Wu, M. Hf-Free Hydrothermal Route for Synthesis of Highly Efficient Narrow-Band Red Emitting Phosphor $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{F}_6\text{:xMn}^{4+}$ for Warm White Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1495–1502.

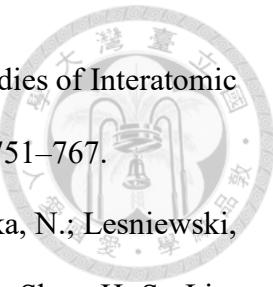
[59] Kang, Y. C.; Roh, H. S.; Park, S. B. Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 451–453.

[60] Peng, T.; Huajun, L.; Yang, H.; Yan, C. Synthesis of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ Phosphor Nanometer Powders by Sol–Gel Processes and Its Optical Properties. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *85*, 68–72.

[61] Shikao, S.; Jiye, W. Combustion Synthesis of Eu^{3+} Activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Phosphor Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2001**, *327*, 82–86.

[62] Song, Z.; Liao, J.; Ding, X.; Liu, X.; Liu, Q. Synthesis of YAG Phosphor Particles with Excellent Morphology by Solid State Reaction. *J. Cryst. Growth* **2013**, *365*, 24–28.

[63] Tamrakar, R. K.; Bisen, D. P.; Brahme, N. Comparison of Photoluminescence Properties of Gd_2O_3 Phosphor Synthesized by Combustion and Solid State Reaction Method. *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* **2014**, *7*, 550–559.



[64] Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.

[65] Chen, K. C.; Fang, M. H.; Huang, W. T.; Kamiński, M.; Majewska, N.; Lesniewski, T.; Mahlik, S.; Leniec, G.; Kaczmarek, S. M.; Yang, C. W.; Lu, K. M.; Sheu, H. S.; Liu, R. S. Chemical and Mechanical Pressure-Induced Photoluminescence Tuning Via Structural Evolution and Hydrostatic Pressure. *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 3832–3840.

[66] Eckert, M. Max Von Laue and the Discovery of X-Ray Diffraction in 1912. *Ann. Phys.* **2012**, *524*, A83–A85.

[67] Pope, C. G. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 129.

[68] Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. Fundamentals of Diffraction. In *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y., Eds.; Springer: Boston, MA, 2005, Chapter 2, pp 99–260.

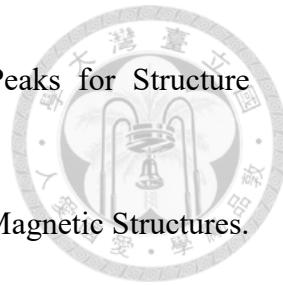
[69] Toby, B. H.; Von Dreele, R. B. GSAS-II: The Genesis of a Modern Open-Source All Purpose Crystallography Software Package. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 544–549.

[70] Lovesey, S. W. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*; Clarendon Press, UK, 1984.

[71] Avdeev, M.; Hester, J.; Peterson, V.; Studer, A. Wombat and Echidna: The Powder Diffractometers. *Neutron News* **2009**, *20*, 29–33.

[72] Avdeev, M.; Hester, J. R. Echidna: A Decade of High-Resolution Neutron Powder Diffraction at Opal. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 1597–1604.

[73] Coelho, A. A. Topas and Topas-Academic: An Optimization Program Integrating Computer Algebra and Crystallographic Objects Written in C⁺⁺. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51*, 210–218.



[74] Rietveld, H. Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151–152.

[75] Rietveld, H. M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.

[76] Wang, H.; Chu, P. K., Surface Characterization of Biomaterials. In *Characterization of Biomaterials*; Bandyopadhyay, A.; Bose, S., Eds.; Elsevier, 2013, Chapter 4, pp 105–147.

[77] Kowalska, J.; DeBeer, S. The Role of X-Ray Spectroscopy in Understanding the Geometric and Electronic Structure of Nitrogenase. *Biochim. Biophys. Acta-Mol. Cell Res.* **2015**, *1853*, 1406–1415.

[78] Yamamoto, T. Assignment of Pre-Edge Peaks in *K*-Edge X-Ray Absorption Spectra of 3d Transition Metal Compounds: Electric Dipole or Quadrupole? *X-Ray Spectrom.* **2008**, *37*, 572–584.

[79] Penner-Hahn, J. E. X-Ray Absorption Spectroscopy. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., Eds.; Elsevier: London, UK, 2003; Vol. 2, pp 159–186.

[80] Ravel, B.; Newville, M. Athena, Artemis, Hephaestus: Data Analysis for X-Ray Absorption Spectroscopy Using Ifeffit. *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.

[81] Graves, P.; Gardiner, D. Practical Raman Spectroscopy. *Springer* **1989**, *10*, 978–973.

[82] Stuart, B. H. *Analytical Techniques in Materials Conservation*; John Wiley & Sons, 2007.

[83] Smith, E.; Dent, G. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*; John Wiley & Sons, 2019.

[84] Bleaney, B.; Stevens, K. Paramagnetic Resonance. *Rep. Prog. Phys.* **1953**, *16*, 108.

[85] Song, E.; Zhou, Y.; Yang, X. B.; Liao, Z.; Zhao, W.; Deng, T.; Wang, L.; Ma, Y.; Ye, S.; Zhang, Q. Highly Efficient and Stable Narrow-Band Red Phosphor $\text{Cs}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ for High-Power Warm White LED Applications. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 2556–2565.

[86] Wang, S.; Sun, Q.; Devakumar, B.; Liang, J.; Sun, L.; Huang, X. Novel Highly Efficient and Thermally Stable $\text{Ca}_2\text{GdTaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ Red-Emitting Phosphors with High Color Purity for UV/Blue-Excited WLEDs. *J. Alloys Compd.* **2019**, *804*, 93–99.

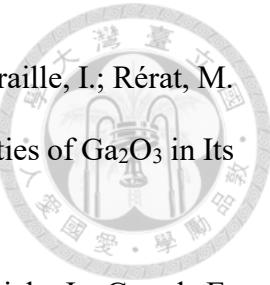
[87] Kubicki, A. A.; Bojarski, P.; Grinberg, M.; Sadownik, M.; Kukliński, B. Time-Resolved Streak Camera System with Solid State Laser and Optical Parametric Generator in Different Spectroscopic Applications. *Opt. Commun.* **2006**, *263*, 275–280.

[88] Krishnan, R.; Saitoh, H.; Terada, H.; Centonze, V.; Herman, B. Development of a Multiphoton Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy System Using a Streak Camera. *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2714–2721.

[89] Onuma, T.; Fujioka, S.; Yamaguchi, T.; Itoh, Y.; Higashiwaki, M.; Sasaki, K.; Masui, T.; Honda, T. Polarized Raman Spectra in $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ Single Crystals. *J. Cryst. Growth* **2014**, *401*, 330–333.

[90] Brik, M.; Camardello, S.; Srivastava, A.; Avram, N.; Suchocki, A. Spin-Forbidden Transitions in the Spectra of Transition Metal Ions and Nephelauxetic Effect. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2015**, *5*, R3067.

[91] Lin, C. C.; Tsai, Y. T.; Johnston, H. E.; Fang, M. H.; Yu, F.; Zhou, W.; Whitfield, P.; Li, Y.; Wang, J.; Liu, R. S. Enhanced Photoluminescence Emission and Thermal Stability from Introduced Cation Disorder in Phosphors. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11766–11770.



[92] He, H.; Orlando, R.; Blanco, M. A.; Pandey, R.; Amzallag, E.; Baraille, I.; Rérat, M. First-Principles Study of the Structural, Electronic, and Optical Properties of Ga_2O_3 in Its Monoclinic and Hexagonal Phases. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 195123.

[93] Lipinska-Kalita, K.; Chen, B.; Kruger, M.; Ohki, Y.; Murowchick, J.; Gogol, E. High-Pressure X-Ray Diffraction Studies of the Nanostructured Transparent Vitraceramic Medium $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035209.

[94] Machon, D.; McMillan, P. F.; Xu, B.; Dong, J. High-Pressure Study of the B-to-A Transition in Ga_2O_3 . *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 094125.

[95] Rajendran, V.; Fang, M. H.; Huang, W. T.; Majewska, N.; Lesniewski, T.; Mahlik, S.; Leniec, G.; Kaczmarek, S. M.; Pang, W. K.; Peterson, V. K. Chromium Ion Pair Luminescence: A Strategy in Broadband Near-Infrared Light-Emitting Diode Design. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19058–19066.

[96] Ottonello-Briano, F.; Errando-Herranz, C.; Rödjemegård, H.; Martin, H.; Sohlström, H.; Gylfason, K. B. Carbon Dioxide Absorption Spectroscopy with a Mid-Infrared Silicon Photonic Waveguide. *Opt. Lett.* **2020**, *45*, 109–112.